

SÉRIE A, N° 2.824

N° D'ORDRE :
3.695

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René FRITZ

- 1^{re} THESE** — **Sur les relations entre la fréquence vibratoire caractéristique des corps simples et certaines de leurs propriétés.**
- 2^{me} THESE** — **Méthode des mélanges rapides.**

Soutenues le 19 mai 1947 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS

Président

HACKSPILL

ALLARD

Examineurs

1947

SÉRIE A, N° 2.824

N° D'ORDRE :
3.695

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René FRITZ

1^{re} THESE — **Sur les relations entre la fréquence vibratoire caractéristique des corps simples et certaines de leurs propriétés.**

2^{me} THESE — **Méthode des mélanges rapides.**

Soutenues le 19 mai 1947 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS

Président

HACKSPILL

ALLARD

} *Examineurs*

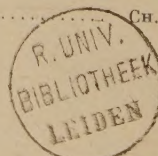
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
R. LÉVY	T	Physiologie comparée.	PETIT	T	Biologie maritime.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	GALLIEN	T	Embryologie.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	AUDUBERT	T	Electrochimie.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	GRIVET	T	Radioélectricité.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématiques.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
Mme JOLIOT-CURIE	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CABANNES	T	Recherches physiques.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JUNG	T	Pétrographie.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TRILLAT	T	Chimie physique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	WIEMANN	T	Chimie (M.P.C.).
WYART	T	Minéralogie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
TEISSIER	T	Zoologie.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	HOCART	T	Minéralogie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.).
LAFITTE	T	Chimie générale.	MAY		Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	CHOQUET	T	Calcul différentiel et intégral.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	FORTER		Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ	T	Méthode mathématique de la physique.
EPHROSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	MALAVARD	T	Aviation.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET	T	Biologie végétale.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Physique.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BUVAT		Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	DUGUÉ		Statistique mathématiques.
MAX MORAND		Physique.	GÉLOSO		Chimie (P.C.B.).
SOLEILLET	T	Physique.	SOULAIRAC		Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH		Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL		Optique théorique et appliquée.
FROMAGOT	T	Chimie biologique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
			CHADEFAUD		Botanique.
			DESTRIAU		Physique M.P.C.
			Mlle LE BRETON		Physiologie générale.
			SALEM		Mathématiques générales.

Secrétaire général CH. MONIER



Il est maintenant admis qu'en lère approximation, on peut considérer les particules constituant un corps solide comme exécutent autour d'une position d'équilibre des oscillations de type sinusoïdal dont la fréquence ν est indépendante de la température ; quand le solide est constitué par des molécules, d'autres mouvements sont possibles : rotations ou librations de ces molécules ; vibrations des atomes qui les constituent les uns par rapport aux autres ; quand les molécules se réduisent à l'atome, c'est vraisemblablement le cas pour les métaux ou qu'elles se scindent en deux ions distincts comme dans le cas des sels types NaCl ; il semble qu'on puisse considérer ces oscillations sinusoïdales comme les seuls mouvements existants, réellement tout au moins aux températures modérées car si dans les métaux ou dans cette catégorie de sels, les atomes ou les ions étaient susceptibles d'un mouvement de rotation, celui-ci, se manifesterait, par une chaleur spécifique supplémentaire que l'expérience ne révèle pas.

Il est évidemment très intéressant de connaître cette valeur de la fréquence caractéristique de vibration des atomes de chaque élément ou des ions des sels ; de nombreux travaux ont été faits sur cette

question.. Citons les principaux :

1° - Einstein relie la fréquence $\sqrt{\nu}$ d'un élément à son coefficient de compressibilité ($x = \frac{dV}{VdP}$) (1)

A l'aide de l'analyse dimensionnelle, il trouve:

$$\sqrt{\nu} = \frac{2,7 \times 10^7 V_m^{\frac{1}{6}}}{M^{\frac{1}{2}} \times \frac{1}{2}} \quad (1) \quad \begin{array}{l} V_m = \text{Vol. mol. atomique} \\ M = \text{Masse mol. atomique} \end{array}$$

A priori la formule, est approximative puisque x varie un peu avec la température ; elle donne cependant dans Einstein (1) Ann. de Phys. 34 1911 p. 170. l'ensemble des résultats conformes aux résultats des autres méthodes.

2° - Einstein (1) a aussi relié $\sqrt{\nu}$ à la chaleur spécifique des éléments mono-atomiques.

Planck a montré qu'en application de sa théorie des quanta et de la partition énergétique de Boltzmann l'énergie totale d'un atome d'un solide est à T^k .

$$(2) \quad E = \frac{3h\sqrt{\nu}}{e^{\frac{NhV}{RT}} - 1} \quad (2) \quad \begin{array}{l} h = \text{constante de Planck} \\ 6,55 \times 10^{-27} \end{array}$$

En dérivant cette expression et l'appliquant à la masse atomique c'est-à-dire à N atomes ; Einstein trouve sa formule célèbre :

$$C_v = \frac{3 R (NhV)^2}{T^2 \left(e^{\frac{NhV}{RT}} - 1 \right)^2} \quad (3)$$

La chaleur spécifique C_p est seule accessible à l'expérience mais aux températures pas trop élevées, elle est presque identique à C_v , à plus forte température, une correction est nécessaire.

La formule (3) représente, avec une valeur choisie de $\sqrt{\gamma}$, assez bien dans l'ensemble des résultats expérimentaux sauf aux températures très basses où elle donne des résultats trop faibles et aux hautes températures où C_v dépasse souvent notablement la limite $3R$ donnée par l'expression (2) mais il est à noter que la valeur de $\sqrt{\gamma}$ donnée par (3) ne peut être précise, même aux températures modérées, où la formule s'applique le mieux, la correction $C_v - C_p$ indiquée plus haut n'est pas négligeable et un peu incertaine, et puis, quand on s'approche de la valeur limite $3R$, une assez forte variation de $\sqrt{\gamma}$ ne donne à l'expression exponentielle qu'une très faible variation, elle reste toujours très voisine de l'unité de sorte que, des valeurs assez différentes données à $\sqrt{\gamma}$ donnent à C_v des valeurs compatibles avec les résultats expérimentaux des divers auteurs.

Debrye (1) en renonçant à l'hypothèse, admise seulement en première approximation, d'atomes vibrants

tous
suivant la loi sinusoïdale, de même fréquence
admet qu'ils présentent un spectre de fréquence
allant de 0 jusqu'à une fréquence maximum V_m ,
cette fréquence étant celle du plus grand nombre
d'atomes ; par sommation du nombre de vibrations
stationnaires existant dans un volume donné et
de longueur d'onde comprise entre (λ) et $(\lambda + d\lambda)$
et en tenant compte aussi bien des ondes de compres-
sion, que celles de distorsion, il arrive à une
formule compliquée, mais qui donne la variation de
 C_v avec T , aux basses températures surtout d'une
façon très exacte et bien meilleure que celle
d'Einstein, la fréquence V_m qu'on ajuste pour faire
coïncider la formule de Debye avec les résultats
expérimentaux est toujours très voisine de la fré-
quence unique d'Einstein.

3° - Lindemann (2') relie la fréquence V d'un
élément à sa température de fusion, sa masse atomi-
que M et son volume atomique $\frac{M}{D}$; (D densité).

Le raisonnement suivi est : à la fusion du
corps, l'amplitude a des oscillations atomiques est
de l'ordre de la distance séparant les centres de

2 atomes voisins, c'est-à-dire à peu près du diamètre
dont de l'ordre de $\frac{1}{\sqrt[3]{N}}$

Ces oscillations ont pour énergie totale :

$$2\pi^2 \frac{m^2}{a^3} \quad (= \text{masse d'un atome})$$

$$\text{ou pour } N \text{ atomes : } 2\pi^2 N \frac{m^2}{a^3}$$

Cette expression, égalée à l'énergie totale de
l'atome selon Planck, donne :

$$2\pi^2 \frac{m^2}{a^3} V^2 = \frac{Nh\sqrt{eRT-1}}{Nh\sqrt{eRT-1}}$$

Dans le cas où T est la température de fusion, T
est suffisamment grand pour qu'on puisse écrire :

$$2\pi^2 \frac{m^2}{a^3} V^2 = RT_f$$

En faisant dans cette expression $a = \frac{V_m}{N^{\frac{1}{3}}}$ on a :

$$V = \frac{\frac{1}{N^{\frac{1}{3}}} \sqrt{R} \sqrt{T_f}}{\pi \sqrt{2} \sqrt{M} \sqrt{V_m}^{\frac{1}{3}}} = \frac{C \times \sqrt{T_f}}{M \times 3 \sqrt{V_m}}$$

La constante C a pour valeur : $C = 1,7 \times 10^{11}$

Or, si l'on calcule pour les métaux à l'aide de
cette formule on trouve des valeurs proportionnelles
à celles que donnent les deux premières méthodes, mais

beaucoup trop petites ; il y a là une divergence encore inexpliquée ; il est nécessaire d'employer un coefficient absolument empirique, seize fois plus grand que C, pour retomber sur des valeurs voisines de celles données par les formules d'Einstein (1)

La formule de Lindemann ne nécessite que la connaissance des quantités T_f et V_m ; bien connues pour la plupart des éléments, aussi c'est elle que l'on emploie le plus fréquemment.

Elle reçoit une confirmation dans le fait que Lindemann l'a généralisée aux composés binaires, type NaCl. (2)

NOTE 1. - Nous ne citons que pour mémoire la formule de Scott (1)

$$v = \frac{3,83 \sqrt{V T_f}}{a \sqrt{M}}$$

où d est le diamètre atomique.

Elle est analogue à celle de Lindemann.

NOTE 2. - La valeur admise actuellement pour C :

$C = 3,08 \times 10^{12}$ est celle proposée par Allen (Phil. Mag 6 34 1917 p. 482).

(2) Il indique pour ceux-ci :

$$(5)v \quad v = C \cdot \frac{\sqrt{V T_f}}{\sqrt{M} \cdot v_m^{\frac{1}{3}}} \quad M = \text{masse réduite} = \frac{2M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

(1) Scott J. Phys. Chim. 30 1926 - 580.

Or cette formule toute empirique donne des résultats qui concordent bien avec ceux donnés par la méthode des rayons restants (1)

Cette méthode consiste à éclairer la surface aplanie d'un sel, par un faisceau contenant des radiations de toutes longueurs d'ondes, émis par le corps noir, par exemple : par suite de la résonance entre la fréquence propre de l'oscillateur atomique et celle de la radiation ; le maximum d'intensité de la lumière réfléchie a lieu pour une valeur égale ou voisine de $\sqrt{V}$; après plusieurs réflexions successives la lumière réfléchie ne contient plus d'un rayonnement sensiblement monochromatique le "rayon restant" de fréquence voisine de V (Rubens, Hollnagel , Forstclung, Parodi, en particulier ont utilisés cette méthode). (1)

Cette méthode, très directe et qui ne fait appel à aucune hypothèse est évidemment la meilleure, elle est en pratique très délicate : le pouvoir réflecteur des substances solides étant d'ordinaire très faible pour les radiations situées si loin dans l'I.R., il faut noter aussi que lorsqu'il y a accord entre la fréquence de la radiation et la fréquence de vibrations des ions, il y a adsorption intense et réfraction

anormale, ce dernier phénomène cependant ne paraît pas avoir été aussi employé que celui de la réflexion métallique.

Il est à noter que ce phénomène de réflexion sélective est en réalité du aux variations de moment électrique des ions de la substance, de sorte qu'il ne paraît pas s'appliquer aux corps simples (1).

4° Lindemann également, a montré que la fréquence ultra-violette caractéristique V_1 d'un élément est donné par :

$$V_1 = \frac{1}{2} \pi \sqrt{\frac{n e^2}{m r^2}} \quad (2)$$

n étant la valence, e la charge de l'électron, m sa masse r la moitié de la distance de 2 at. voisins.

Heber ayant montré qu'on a :

$$\frac{V_1}{V} = \sqrt{\frac{M}{m}} \quad M = \text{masse de l'atome} \quad (7)$$

On a en combinant ces 2 expressions :

$$V = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{n}{M r^3}} \quad (8)$$

En introduisant le poids atomique A et la densité d de la substance on obtient avec les valeurs connues de N et e , en définitive :

$$V = 1,095 \times 10^{14} \sqrt{\frac{nd}{A}} \quad (10)$$

Cette formule donne des résultats très comparables à ceux donnés par les trois premières méthodes, n est presque toujours égal à la valeur que les chimistes lui attribuent, quelquefois, cependant, il est nécessaire de lui donner une valeur inattendue : $n = 1$ pour Al ou $n = 2$ pour Ag par exemple, pour Ga et In, il serait nécessaire de prendre $n < 1$ ce qui n'a pas de sens ; la formule dans ces ^{cas} très rares, ne s'explique plus.

(2) Berr. Deutsch Phys. Ges. 18 - 1911 P.1107.

A notre connaissance, les "rayons restants" correspondants à un corps simple tels que Cu, Ag...., n'ont pas été recherchés sauf pour le diamant, pour ce corps, aucune réflexion et aucune absorption sélective n'ont été trouvés, correspondant à une fréquence de 27×10^{12} que la formule l'Einstein, remarquablement exacte en ce cas permet de lui attribuer.

5° Benedicks (1) mesure la cohésion d'un solide par sa dureté d'autre part, le mouvement de l'atome d'un solide est régi par la formule du pendule :

$$\sqrt{} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{C}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

C'étant la force qui s'exerce sur l'atome est aussi en rapport direct avec la cohésion, d'où celle-

ci est proportionnelle à $\sqrt{D}$; comme d'autre part, la force de cohésion est d'autant plus grande qu'il y a plus d'atomes en un petit volume donné ; donc à la densité, en définitive l'auteur est conduit à une expression dont la forme est celle de l'expression précédente d'Haber-Lindemann.

$$\sqrt{v} = \frac{a \sqrt{D}}{M} \quad (12)$$

avec $a =$ constante universelle $= : 1,6 \times 10^{14}$

Bénédicts a cherché à améliorer les résultats en faisant intervenir le coefficient de dilatation thermique α (il pense que la dureté d'un corps est inversement proportionnel à son coefficient de dilatation α)

il trouve alors : $\sqrt{v} = b \frac{\sqrt{D}}{M_1 \sqrt{\alpha}} \quad (13)$

$b =$ constante universelle : $6,3 \times 10^{11}$

Le fait est que malgré le caractère arbitraire des hypothèses utilisées, ces deux formules donnent elles aussi des résultats d'un ordre de grandeur satisfaisant.

O Altherthum, par des considérations de dimensions indique : (1)

$$= 4,2 \times 10^{11} \cdot \frac{1}{M \cdot A} \times \frac{1}{V_m^{\frac{1}{3}}}$$

= coefficient de dilatation linéaire

M = masse atomique

V_m = volume atomique

Voici, en un tableau, les fréquences caractéristiques de quelques éléments que nous avons calculés d'après les formules plus haut exprimées ou qui ont été indiquées par leurs différents auteurs.

VX10 ¹²	Formule D'Eins- tein	Formule Lindemann avec C=308X10	Formule de 12 Haber	1ère form. de Benedicks	2ème form. de	Formule d'Alnther- thum
	f(x)		n =			
Li	7,0	10,6	1	11,6	16,9	8,9
Na	3,3	4,4	1	4,7	6,8	3,6
K	1,9	2,5	1	2,6	3,8	2,1
Rb	1,2	1,5	1	1,6	2,3	1,3
Cs	0,8	1,1	1	1,1	1,7	0,9
Ca	2,4	5,4	2	4,9	5,0	---
Mg	4,6	7,9	2	8,4	8,7	6,9
Zn	---	4,8	2	6,3	7,7	4,8
Cd	2,6	3,0	2	4,3	4,4	2,6
Cu	5,7	7,3	2	7,3	7,5	7,4
Ag	4,1	4,8	2	4,3	4,6	4,3
Au	3,8	3,7	2	4,3	3,45	3,1
Hg	---	1,4	2	2,9	3,0	---
Sn	---	2,8	2	3,5	3,6	---
Pb	2,2	2,0 ou	(1 2)	1,8 2,6	2,6	1,8
Mn	---	8,3	2	7,7	7,9	---
Ter	6,5	9,1 ou	(2 3)	7,8 9,5	8,1	9,0
Ni	6,6	8,8	2	7,8	8,0	8,9
Mo	6,0	8,1	6	8,9	5,3	9,1
Tu	5,5	6,4	6	6,4	3,8	7,2
Pt	3,3	4,7	4	5,2	3,8	5,0

Pour certains corps, on le voit, les coïncidences sont satisfaisantes c'est le cas général surtout pour les corps peu fusibles : dans l'ensemble on peut considérer ν comme connu à 25% près probablement ; non seulement, on peut considérer comme acquis que les atomes d'un métal vibrent avec une fréquence comprise entre 10^{12} et 10^{13} le plus souvent ; mais il est remarquable que cette fréquence semble en rapport avec les phénomènes les plus différents : compressibilité, chaleur spécifique, fusion, dilatation thermique ; ceci n'est pas surprenant puisque cette fréquence traduit l'intensité des forces interatomiques lesquelles sont assurément avec la masse atomique, les deux principaux, peut-être des seuls facteurs qui en définitive réagissent toutes les propriétés physiques du solide ; aussi il nous a semblé qu'il serait intéressant de développer ou de préciser les résultats déjà obtenus concernant cette fréquence caractéristique et ses rapports avec d'autres phénomènes physiques.

- (1) Pour l'emploi de cette formule de Lindemann, aux composés binaires et pour la méthode des rayons restants, on peut voir, en particulier la thèse de M. PARODI (Recherches dans l'I.R. par la méthode des rayons restants, chez HERMANN 1938) et l'ouvrage de J. LECOMTE (Le Spectre I.R.) thèses universitaires 1928, qui contiennent notemment la bibliographie du sujet.

COMPRESSION ISOTHERME DES SOLIDES

Nous avons retrouvé la formule d'EINSTEIN en utilisant un mode de raisonnement, qui nous a permis notamment, en généralisant ses résultats, de calculer de nouveau le coefficient qui figure dans cette formule.

Soit d'abord le cas de corps simples cristallisant dans le système cubique centre (C.C.) ; dans ce système, les atomes qu'on peut admettre sphériques sont au centre et aux sommets de cubes élémentaires, d'arête α , chaque atome a ainsi 8 voisins équidistants, chaque cube élémentaire contient 2 atomes, on a facilement une relation simple entre l'arête du cube élémentaire et le volume atomique. (Fig. page 43 bis)

$$(14) \quad = \frac{2}{N} \frac{V_m}{3} \quad N=6,10^{23}$$

Les atomes peuvent être considérés comme presque jointifs, le long des diagonales du cube.

Appelons m la masse de l'atome, sa fréquence vibratoire, a l'amplitude maximum de son oscillation, M la masse de l'atome-gramme.

La force causant le mouvement a pour expression maximum * $F = -4 \pi^2 m a V^2 = -\frac{4 \pi^2 M a V^2}{N \alpha^2}$ (15)

Considérons un plan perpendiculaire aux arêtes d'un cube élémentaire et tangent à deux sphères atomiques en contact et prenons une section d'un cm² de la surface du solide découpés par ce plan ; la force causant le mouvement des atomes en contact avec cette aire a pour valeur absolue maximum

$$Y = \frac{4\pi^2 MV^2 a}{N\alpha^2 g} \quad (16)$$

En réalité ; le mouvement des atomes est certainement régi par une loi plus complexe que celles de la vibration sinusoïdale, son expression est encore inconnue, elle peut, à certains moments, causer un effet analogue à celui d'une force harmonique à son maximum, c'est tout ce que l'on peut dire, mais cela suffit pour qu'il semble logique de lui attribuer cette valeur, à titre de première indication, et non pas une valeur inférieure, telle que la valeur moyenne dont le sens mathématique est très clair, mais qui ne saurait conditionner le phénomène physique du mouvement atomique.

Revenons alors un instant à l'hypothèse de Planck ; les seuls mouvements possibles pour les résonateurs atomiques sont tels que :

$$\frac{2\pi^2 M a^2 V}{N} = n h \quad (17) \quad h = \text{constante de Planck}$$

$n = \text{nombre entier}$

En réalité, il faudrait écrire :

$$\frac{2\pi^2 M a^2 V}{N} = (2n + 1) \frac{h}{2}$$

pour tenir compte de l'énergie $\frac{hV}{2}$ au zéro absolu, mais l'expression de celui-ci s'élimine d'elle-même dans la suite du raisonnement.

L'expression (17) ne nous donne pas les valeurs de a et de V , mais seulement une relation nécessaire entre elles, si nous changeons la force de rappel s'exerçant sur chaque atome d'un corps solide, l'amplitude de son oscillation changera nécessairement/comme changera sa fréquence, de telle manière cependant que le produit $a^2 V$ restera toujours de la forme $(\frac{2n+1}{2}) \frac{N h}{2a^2 M}$ or, quelle que soit l'expression vraie, encore inconnue des forces intra-atomiques, il est certain que l'intensité de celles-ci change avec la distance et augmente quand celle-ci diminue, par suite, en soumettant le corps solide à une pression extérieure qui tend à rapprocher les atomes, la fréquence vibratoire de ceux-ci se trouvera augmentée.

L'hypothèse que nous ferons est la plus simple, A_p , transmise d'atome en atome à l'intérieur du solide jusque sur le plan P ajoute simplement son action à

celle de la force Ψ , soit $\sqrt{v'}$ la nouvelle fréquence de l'atome, celui-ci aura une nouvelle amplitude a' seule permise en vertu de la quantification et telle que

$$A P + \Psi = \frac{4 \pi^2 M^2 a'}{N \lambda^2} \quad (18)$$

$$(16) \text{ et } (18) \text{ nous donnent } \frac{\Delta P + \Psi}{\Psi} = \frac{\sqrt{2} a'}{\sqrt{2} a} \quad (19)$$

$$\text{Mais on a aussi } 2 \pi^2 M^2 a^2 v^2 = 2 \pi^2 M^2 a'^2 v'^2 \quad (20)$$

La pression laissant inaltéré l'état énergétique de l'atome c'est à dire $a \sqrt{v} = a' \sqrt{v'}$ (21)

En combinant (19) et (21) il vient :

$$\frac{\Psi}{\Delta P + \Psi} = \frac{a'}{a} \quad (22)$$

$$\text{qu'on peut écrire } a - a' = \frac{a \times \Delta P}{\Psi + \Delta P} \quad (23)$$

ΔP est la pression extérieure uniforme, elle est négligeable devant l'énorme valeur de la force Ψ de sorte qu'on a simplement

$$a' - a = \frac{a (\Delta P)}{\Psi} \quad (24)$$

$a' - a$ représente la "contraction atomique"; sur la largeur égale à l'arête α , il y a 2 contractions de ce genre, donc la maille élémentaire se contracte

dans chaque direction de la quantité $\Delta \alpha = \frac{2a (\Delta P)}{\Psi}$

un cube d'un centimètre d'arête découpé dans le

$$\text{solide subit une contraction } \Delta V = \frac{6 a (\Delta P)}{\Psi \alpha} \quad (25);$$

avec la valeur de $\mathcal{V}$ donnée par (16) on a

$$V = \frac{3 N \alpha - (\Delta P)}{2 \pi M V} \quad (25').$$

On définit le coefficient de compressibilité isotherme x par ^{le} rapport de la diminution ΔV d'un certain volume V de la substance à la pression ΔP qui a causé cette diminution de sorte que l'on a :

$$x = \frac{\Delta V}{V \Delta P}$$

En tenant compte de l'expression de dV donnée par (25) on a :

$$x = \frac{3 N \alpha}{2 \pi M V^2} \quad (26)$$

$$\text{ou } V = \sqrt{\frac{3 N \alpha}{2 M x}} \quad (26)$$

comme dans le système considéré (C.C.) on a $\alpha = \left(\frac{2V_m}{N}\right)^{1/3}$

il vient en définitive :

$$= \frac{3^{\frac{1}{2}} N^{\frac{1}{3}} + 2^{\frac{1}{6}} V_m^{\frac{1}{6}}}{(2\pi)^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{2}}} = \frac{C x V_m^{\frac{1}{6}}}{M^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{2}}} = \frac{3,69 \times 10^7 V_m^{\frac{1}{6}}}{M^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{2}}} \quad (27)$$

C'est on le voit la formule (1) d'EINSTEIN, mais le coefficient C n'est plus empirique, sa valeur est

$$\frac{(3N)^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{6}}}{\pi^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{2}} N^{\frac{1}{6}}} = 3,7 \times 10^7 \quad (28)$$

Cette valeur diffère sensiblement de celle proposée par EINSTEIN qui est $2,56 \times 10^7$ et ceci est heureux, dans le groupe des métaux appartenant au système C.C., il avait seulement calculé la fréquence ν du fer et trouvé $6,6 \times 10^{12}$, valeur assurément trop faible, la valeur donnée par (27) $8,8 \times 10^{12}$ coïncide beaucoup mieux avec celles données par les autres méthodes ; pour les métaux alcalins, la formule d'EINSTEIN donne également des résultats nettement trop faibles que le nouveau coefficient améliore beaucoup, on trouve en effet pour Li : 7×10^{12} , Na : $3,3 \times 10^{12}$, K : $1,9 \times 10^{12}$, Rb $1,20 \times 10^{12}$ Cs $0,8 \times 10^{12}$; pour les autres métaux du même groupe cristallin, on trouve pour Tu $7,1 \times 10^{12}$ au lieu de $5,5 \times 10^{12}$ pour la formule d'EINSTEIN et pour Mg $9,9 \times 10^{12}$ au lieu de $5,5 \times 10^{12}$ ces 2 nouvelles valeurs coïncident mieux avec l'ensemble des autres valeurs que celles données par (1)

Groupe des métaux appartenant au système Cubique
faces centrées.

Dans ce système, les atomes ont leur centre de gravité aux sommets et aux centres de cubes élémentaires (chaque atome a 12 voisins équidistants, si l'on appelle α l'arête du cube élémentaire, on a $\alpha \propto \left(\frac{4Vm}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$

(V_m (vol. atomique du métal) car il y a 4 atomes par cube élémentaire. (fig. page 43 bis). Là encore, les atomes sont presque au contact le long des diagonales des faces du cube élémentaire. Le raisonnement, rigoureusement identique à celui du cas précédent, conduit à la formule :

$$= \frac{(3N)^{\frac{1}{2}} \times 4^{\frac{1}{2}} \times V_m^{\frac{1}{6}}}{2nN^{\frac{1}{6}} \times M^{\frac{1}{2}} \times X^{\frac{1}{2}}} = 2,9 \times 10^7 \times \frac{V_m^{\frac{1}{6}}}{M^{\frac{1}{2}} X^{\frac{1}{2}}} \quad (29)$$

C'est encore la formule d'EINSTEIN, mais avec un coefficient légèrement supérieur, là encore les nombres obtenus sont encore mieux en accord avec l'ensemble des valeurs données par les autres méthodes.

On peut d'ailleurs faire la remarque la formule d'EINSTEIN ne permet aucune supputation sur la variation du coefficient X avec la différence de pression sous lequel on le mesure et avec la température, notre hypothèse nous permet au contraire ^{d'}étudier facilement cette variation.

Pour cela, nous considérerons toujours le cube d' 1 cm. d'arête, taillé dans le solide et soumis sur toutes ses faces à la pression uniforme ΔP qui réduit ses dimensions et lui fait occuper un nouveau volume V_1 .

Nous avons trouvé, pour cette diminution de volume

$$V = 1 - V_1 = \frac{6a \Delta P}{\alpha (\Delta P + \Psi)} \quad (30)$$

car nous ne pouvons plus négliger systématiquement P devient Ψ , les expériences de Bridgmann, en particulier, ayant porté jusqu'à des $\Delta P = 12.000$ atm.

Pour la valeur de a , nous la considérons comme la valeur moyenne des amplitudes atomiques, c'est-à-dire que les atomes ayant en moyenne l'énergie $\frac{h\nu}{c \frac{NhV}{R P} - 1}$ (en ne considérant leur mouvement que dans une direction); l'amplitude moyenne sera telle que l'on aura :

$$2\pi^2 \frac{M}{N} a_m^2 \sqrt{2} = \frac{h\nu}{c \frac{NhV}{R P} - 1} \quad \text{ou} \quad a_m = \sqrt{\frac{Nh}{2\pi^2 M\nu}} \sqrt{\frac{1}{c \frac{NhV}{R P} - 1}} \quad (31)$$

Ψ est calculable par (16) ; α est suivant la variété du système cristallin du métal envisagé $(\frac{2V_m}{N})^{\frac{1}{3}}$ ou $(\frac{4V_m}{N})^{\frac{1}{3}}$ on a donc tous les éléments nécessaires pour calculer ΔV et comparer les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux. C'est ce que nous avons fait pour un grand nombre de métaux du système cubique, nous adoptons les chiffres de Bridgmann qui paraissent les meilleurs et les plus complets (1). Cet auteur les traduit par la relation empirique $\frac{\Delta V}{V_0} = ap + bp^2$ (32) p étant la pression ; a et b des coefficients relatifs à chaque cas.

Notons d'ailleurs qu'atteindre une correspondance exacte est illusoire, non seulement à cause de quelques hypothèses simplificatrices (atomes sphériques incompressibles) parex mais à cause de la nature même des métaux ; nos raisonnements admettent l'homogénéité parfaite d'un cube d'un cm d'arête, ce qui ne correspond que très approximativement à la réalité ; les métaux étant constitués par les agglomérations de petits cristaux plus ou moins bien juxtaposés, de dimensions variables suivant les traitements mécaniques ou thermiques subis par le métal, il existe donc des espaces vides plus ou moins volumineux dans les métaux et leurs propriétés physiques peuvent subir des variations importantes de ce fait ; la compressibilité n'échappe pas à cette règle, par ex. Bridgmann donne les valeurs de a ($a = 0,305 \times 10^{-6}$) et de G ($0,00 = b$) pour le platine en barre dans l'expression (32) et $a = 0,26 \times 10^{-6}$ $b = 1,8 \times 10^{-12}$ pour le platine en fil : le recuit, le laminage changent également sensiblement le coefficient x .

(1) BRIDGMANN Proc. Ams. Acad. Arts. Sc.

Cette réserve étant faite, voici quelques résultats numériques à $T = 30^\circ$; nous confondons l'atmosphère et le Kg/cm^2 .

ler Tungstène

$M = 184$, $V = 7,1 \times 10^{-12}$, a d'après $(J_1) = 0,027 \times 10^{-8}$ (16) permet alors de calculer Ψ ; on trouve $\Psi = 166.000 \text{Kg/Cm}^2$. Notons incidemment que l'on peut bien négliger la pression extérieure devant cette énorme valeur de Ψ et passer ainsi de (23) à (24) sans commettre une trop grave erreur.

(35) nous donne alors les nombres de la 1ère colonne relatives à la diminution du volume d'un cm^3 soumis à la pression P les nombres de la 2ème colonne sont ceux de Bridgmann d'après (32) pour Tu (tréfilé), cet auteur donne $a = 0,315 \times 10^{-6}$ $b = 1,6 \times 10^{-12}$ la pression étant exprimée en Kg/cm^2 ; $v_0 = 1$.

P Kg/cm^2	Av X suivant 25 en cm^3	Av. X Bridgmann en mm^3	P Kg/cm^2	Av X suivant (25) en mm^3	Av X Bridgmann en mm^3
0	0	0			
1000	0,3011	0,3084	7000	2,079	2,090
2000	0,6119	0,6136	8000	2,360	2,310
3000	0,9124	0,9258	9000	2,638	2,662

P Kg/cm ²	Av X suivant 25 en cm ³	Av X Bridgmann en mm ³	P Kg/cm ²	Av X suivant (25) en mm ³	Av X Bridgmann en mm ³
4000	1,209	1,235	10000	2,920	2,990
5000	1,500	1,530	11000	3,212	3,207
6000	1,790	1,758	12000	3,495	3,556

Mo Les données sont $M = 96$ $X = 0,36 \times 10^{-6}$ d'où
 $\sqrt{V} = 8,9 \times 10^{12}$ $\alpha = 3,06 \times 10^{-8}$ (31) donne $a =$
 $0,028 \times 10^{-8}$ (16) donne $\rho = 148.000 \text{ Kg/cm}^2$, d'autre
part les coefficients de la formule de Bridgmann sont
 $a = 0,36 \times 10^{-6}$ $b = 1 \times 10^{12}$ d'où les valeurs sui-
vantes :

P	Av (Bridgmann) en mm ³	Av (fer 25) en mm ³
1000	-0,359	-0,366
2000	-0,716	-0,733
4000	-1,424	-1,472
6000	-2,124	-2,140
8000	-2,816	-2,820
10000	-3,530	-3,481
12000	-4,176	-4,125

La concordance est satisfaisante.

Fer $M = 56$ $V = 8,8 \times 10^{12}$ a d'après (31)

$0,036 \times 10^{-8}$ cm (16) nous donne $\Psi = 129.000\text{Kgs}$

$$\Psi = 2,8 \times 10^{-8}$$

Dans le tableau suivant sont consignés les résultats comparés donnés par la formule 25 et par la formule de

Bridgmann qui indique pour le fer $a = 0,587 \times 10^{-6}$

$$b = 2,1 \times 10^{-12}$$

PKg/cm ²	Av X 1000 d'après 25 en cm ³	Av X 1000 Bridgmann en cm ³	PKg/cm ²	Av X 1000 d'après 25 en cm ³	Av X 1000 Bridgmann en cm ³
0	0	0			
1000	0,5807	0,5849	7000	3,8860	4,0060
2000	1,1525	1,1656	8000	4,5620	4,4087
3000	1,7164	1,7420	9000	5,1130	4,9240
4000	2,2707	2,3044	10000	5,6600	5,4317
5000	2,8170	2,8825	11000	6,2030	5,9321
6000	3,3555	3,4464	12000	6,7420	6,4285

Ces résultats coïncident suffisamment bien, surtout si l'on considère que nous n'avons à notre disposition aucune constante ajustable ; pour le fer, il suffirait de changer légèrement pour avoir une coïncidence

presque parfaite et atteignant la précision même des expériences .

Na $M = 23$ $V = 3,3 \times 10^{12}$; (31) donne $a = 0,19 \times 10^{-8} \text{ cm}$
 (16) donne $= 17.200 \text{ Kg/cm}^2$. $= 4,3 \times 10^{-8}$

Pour ce métal, Bridgmann (1) donne directement les valeurs de $-\frac{\Delta V}{V_0}$ à 30° ; elles figurent dans la 2^e colonne du tableau suivant où figurent en 3^e colonne les résultats tirés de (25)

P Kg/cm ²	Bridgmann en	Exp 25 cm	P	Bridgmann en	Exp 25 cm ³
1000	0,0153	0,0145	7000	0,0937	0,0768
2000	0,0299	0,0276	8000	0,1050	0,0841
3000	0,0437	0,0393	9000	0,1159	0,0910
4000	0,0570	0,0500	10000	0,1263	0,0974
5000	0,0697	0,0597	11000	0,1365	0,1034
6000	0,0819	0,0685	12000	0,1465	0,1089

K) $M = 39$ $V = 19 \times 10^{12}$ (31) donne $a = 0,28 \times 10^{-8}$

$\alpha = 5,3 \times 10^{-8} \text{ cm}$

(16) donne $= 28.000 \text{ Kg/cm}^3$.

Pour cet élément, Bridgmann également (2) donne les chiffres de la colonne 2, (25) donne les valeurs des

(1) Bridgmann Proc. Am. Acad. 58. 203. 1923

(2) Bridgmann Phys. Rew. 27. 68 1926

colonnes 3.

P Kg/cm ²	Bridgmann en	Expr 25 cm ³	P	Bridgmann en	Expr 25 cm ³
1000	0,0330	0,0301	7000	0,1694	0,1340
2000	0,0615	0,0549	8000	0,1877	0,1444
3000	0,0867	0,0748	9000	0,2053	0,1537
4000	0,1095	0,0936	10000	0,2222	0,1615
5000	0,1306	0,1089	11000	0,2385	0,1685
6000	0,1500	0,1223	12000	0,2544	0,1764

Pour le lithium, Bridgmann donne les valeurs $a = 8,692 \times 10^{-6}$ $b = 22,4 \times 10^{-12}$ pour les coefficients de sa formule empirique, d'autre part, nous trouvons avec $X = 8,7 \times 10^{-12}$, $\sqrt{Y} = 7 \times 10^{-12}$ $a = 15 \times 10^{-10}$, $\bar{Y} = 25.200 \text{ Kg/cm}^2$ puis $\underline{Y} = 3,5 \times 10^{-8}$

d'où le tableau comparatif suivant :

P(Kg/cm ²)	Av(Bridgmann en mm ³)	Av (Torm 25)	P(Kg/cm ²)	Av(Bridgmann en mm ³)	Av (Torm 25)
1000	-8,678	9,04	8000	-68,17	55,90
2000	-17,40	17,43	10000	-84,76	67,32
4000	-34,44	32,46	12000	-101,75	76,45
6000	-51,40	45,55			

Pour les autres métaux alcalins, Rb et Cs ; ils n'ont pas fait l'objet d'études aussi complètes, RICHARDS (1) indique leur compressibilité sous 500 mégabaryes et donne respectivement $x = 40 \times 10^{-12}$ pour Rb et 60×10^{-12} pour Cs ; ces chiffres permettent de trouver leur fréquence caractéristique en employant la formule d'EINSTEIN corrigée (27) on trouve $V = 1,2 \times 10^{-12}$ pour Rb $v = 0,8 \times 10^{12}$ pour Cs en bon accord avec les autres valeurs déduites des autres formules, en employant les valeurs $v = 1,5 \times 10^{12}$ et $1,1 \times 10^{12}$ tirées de la formule de LINDEMANN par ex. on calcule des valeurs de X un peu différentes des nombres expérimentaux mais qui restent dans un ordre de grandeur convenable. On pourrait sans peine trouver la variation du volume spécifique de ces métaux avec la pression, mais il nous serait impossible de le confronter avec les résultats expérimentaux qui manquent encore. Il est probable que l'on retrouverait une certaine divergence, comme pour les autres métaux alcalins.

L'ordre de grandeur de la diminution relative du volume est donc retrouvée, mais le résultat dans l'ensemble est moins satisfaisant que pour les premiers éléments envisagés, Na et K sont d'ailleurs les seuls éléments essayés qui donnent une divergence systématique

(1) RICHARDS J. Am. Chem. Soc. 37. 1643 - 1915

entre la théorie et l'expérience, à quoi peut-on attribuer cette divergence ? On peut penser d'abord qu'il n'est plus permis dans (23) de négliger la pression extérieure devant Ψ : ceci était légitime dans le cas de Tu ou du Fer par ex. étant donné l'énorme valeur de Ψ pour ces métaux et ça ne l'est plus, dans le cas où Ψ descend à 17.000 Kg, à peine supérieur aux plus fortes pressions employées par BRIDGMANN, pourtant l'explication de l'anomalie n'est pas là, nous avons refait le calcul en tenant compte de P et les chiffres obtenus que nous croyons inutiles de transcrire, ne sont pas meilleurs que ceux des tableaux précédents, l'hypothèse que nous proposons au sujet de la fusion dans le chapitre 3 de ce travail croyons nous donne une explication possible de cette divergence.

Soit maintenant le cas des métaux appartenant au groupe cubique faces centrées CFC.

Le raisonnement est identiquement le même :

$$\text{on a : } F = \frac{38\pi^2 MV^2 a}{N^2 a^2} \quad (16') \quad \alpha = \left(\frac{1}{N} \frac{V_m}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{et a toujours l'amplitude moyenne } = \frac{\sqrt{\frac{Nh}{2\pi^2 MV}}}{\sqrt{e \frac{NhV}{R P} - 1}} \quad (31)$$

prenons quelques exemples concrets :

$$\begin{aligned} \text{Al : pn trouve } F &= 80.000 \text{ Kg/cm}^2 \quad V = 7,1 \times 10^{12} \\ &= 4,04 \times 10^8 \text{ cm.} \quad a = 0,74 \times 10^{-2} \text{ cm.} \end{aligned}$$

BRIDGMANN représente la diminution de volume d'un cm^3 du métal solide par l'expression $\Delta v = a p + b p^2$, il donne $a = 1,340 \times 10^{-6}$ $b = 3,5 \times 10^{-12}$ pour le métal étiré et trempé, p étant la pression extérieure en Kg/cm^2 , d'où le tableau comparatif suivant :

Kg/cm^2	$I-V_1$ en mm^3 Bridgmann	$I-V_1$ Torm 25
1000	-1,336	-1,333
2000	-2,540	-2,630
4000	-5,340	-5,140
6000	-7,914	-7,540
8000	-10,500	-9,810
10000	-13,000	-12,000
12000	-15,580	-14,080

Les résultats divergent un peu aux pressions élevées, mais dans l'ensemble sont satisfaisants.

$$2^\circ) \underline{\text{Cu}} : \sqrt{F} = 6,6 \times 10^{12} \quad F = 131.000 \text{Kg/cm}^2 \quad \alpha = 3,6 \times 10^{-8}$$

$$a = 5,7 \times 10^{-10} \text{ cm.}$$

Ces valeurs permettent la comparaison entre les résultats données par (25) à et ceux de BRIDGMANN encore représentés par $\text{dim. de vol.} = a p + b p^2$ avec $a =$

$$0,719 \times 10^{-6} \quad b = 2,6 \times 10^{-12}$$

D Kg/cm ²	AV Bridgmann	V B donnée par 25
1000	- 0,717	- 0,712
2000	- 1,430	- 1,413
4000	- 2,838	- 2,785
6000	- 4,226	- 4,116
8000	- 5,594	- 5,482
10000	- 6,940	- 6,666
12000	- 8,226	- 7,886

Là encore, malgré une légère divergence aux hautes pressions, le résultat semble satisfaisant.

$$3^{\circ}) \underline{\text{Ag.}} \quad v = 4,1 \times 10^{-12} \quad F = 93.000 \text{ Kg/cm}^2 \quad \alpha = 4,1 \times 10^{-8}$$

$$a = 5,1 \times 10^{-10} \quad x = 0,987 \times 10^{-6}$$

Bridgmann indique $AV = 1 - V_1 = - ap + bp^2$ avec $a = 0,917 \times 10^{-6}$ $b = 4,4 \times 10^{12}$ pour le métal recuit ;
d'où le tableau comparatif suivant :

P Kg/cm ²	AV(Bridgmann en mm ³)	AV (form 25)
1000	- 0,913	- 0,790
2000	- 1,816	- 1,560
4000	- 3,598	- 3,076
6000	- 5,344	- 4,520
8000	- 7,055	- 5,968
10000	- 8,730	- 7,240
12000	-10,371	- 8,520

Il y a là un désaccord léger systématique entre les résultats théoriques et expérimentaux ; l'ordre de grandeur et la loi de variation sont bien retrouvées.

Il y a lieu de remarquer que la valeur de x indiquée par BRIDGMANN s'écarte d'une façon excessive de celle primitivement par GRUNEISEN (1) qui est $0,763 \times 10^{-6}$ à 17° , $0,801$ à 100° et $0,770 \times 10^{-6}$ par interpolation à 30° , avec cette valeur, on retrouve presque exactement les valeurs de la 3ème colonne. Pour les autres métaux, les valeurs des x données par ces deux auteurs coïncident à moins de 10%.

(1) GRUNEISEN Ann. Physic 88.75. 1264

Pt $x = 0,360 \times 10^{-12}$ $\sqrt{V} = 5 \times 10^{12}$ $F = 135.000 \text{Kg/cm}^2$

$\alpha = 3,9 \times 10^{-8}$ $a = 4,03 \times 10^{-10}$

Bridgmann donne, pour le métal en fil les valeurs
 $a = 0,360 \times 10^{-6}$ $b = 1,8 \times 10^{-12}$ dans sa formule
habituelle.

D'où le tableau suivant :

P	Av(Bridgmann)	Av (25)	P	Av(Bridgmann)	Av (25)
1000	0,358	0,357	8000	- 2,777	2,754
2000	0,713	0,712	10000	- 3,440	3,406
4000	1,411	1,407	12000	- 4,089	4,043
6000	2,102	2,088			

La concordance est satisfaisante.

Ni : On a pour ce métal $x = 0,53 \times 10^{-6}$ $\sqrt{V} = 7,1 \times 10^{12}$

$a = 4,8 \times 10^{-10} \text{cm}$ $\alpha = 3,5 \times 10^{-8}$ $F = 155.000 \text{Kg/cm}^2$

BRIDGMANN donne les valeurs $a = 0,529 \times 10^{-6}$

$b = 2,1 \times 10^{-10}$ aux coefficients de sa formule :

d'où le tableau :

P	Av(Bridgmann) en mm ²	Av(Form 25)	P	Av(Bridgmann)	Av5Form25)
1000	-0,528	- 0,538	8000	-4,105	-4,079
2000	-1,052	- 1,058	10000	-5,090	-5,036
4000	-2,086	- 2,088	12000	-6,068	-5,963
6000	-3,104	- 3,093			

La concordance est satisfaisante.

Pb $x = 2,37 \times 10^{-6}$ $\sqrt{V} = 2,2 \times 10^{12}$ $a = 1,01 \times 10^{-10}$

$\phi = 4,9 \times 10^{-8}$ $F = 55000 \text{ Kg/cm}^2$

Bridgmann indique pour le plomb .

$a = 2,373 \times 10^{-6}$ $b = 17,2 \times 10^{-12}$ d'où le tableau suivant:

P	Av(Bridgmann) en mm ³	Av(Form25)	P	Av(Bridgmann)	Av(Form 25)
1000	-2,356				
2000	-4,677	4,635	8000	-17,984	-15,620
4000	-9,217	8,890	10000	-22,010	-18,900
6000	-13,6_9	12,890	12000	-26,000	-22,300

La coïncidence n'est pas absolument satisfaisante, il est probable que là encore l'influence de la texture du plomb, en cristallites relativement grosses, se fasse sentir si en effet, on considère le plomb refoulé par BRIDGMANN a également étudié (il donne $a = 2,305 \times 10^{-6}$ $b = 12,3 \times 10^{-12}$) les résultats sont améliorés. On trouve en effet :

P	Av(Bridgmann)	P	Av(Bridgmann)
1000	2,293	8000	17,653
2000	4,568	10000	21,820
4000	9,024	12000	25,889
6000	13,387		

Il faut noter d'ailleurs qu'on retrouve bien, la grande compressibilité du plomb, plusieurs fois plus élevée que celle des métaux tels que Fe, Cu, Ag...

Il nous a paru intéressant d'étudier le Calcium, dont la compressibilité est encore plus grande que celle du plomb et tend à rejoindre celle des métaux alcalins.

Pour ce métal, on a $X = 5,697 \times 10^{-6}$ $v = 3,3 \times 10^{12}$
 $a = 15 \times 10^{-10}$ $F = 28.000 \text{ Kg/cm}^2$. $\alpha = 5,8 \times 10^{-8}$

BRIDGMANN donne les coefficients $a = 5,597 \times 10^{-6}$
 $b = 47,2$ dans sa formule habituelle d'où le tableau
suivant :

P K/cm^2	AV (BRIDGMANN) en cm^3	AV (Form. 25) en cm^3	P en mm^3	AV (BRIDGMANN) en mm^3	AV (form 25) en mm^3
1000	5,653	5,550	8000	44,630	35,780
2000	11,210	10,730	10000	52,250	42,740
4000	22,040	20,120	12000	51,560	48,300
6000	32,490	28,410			

Aux fortes pressions, les nombres donnés par
(25) divergent nettement de ceux de BRIDGMANN, mais
là encore, nous retrouvons nettement l'énorme compres-
sibilité du calcium.

Il serait intéressant de suivre les conséquences
de notre hypothèse en ce qui concerne la variation
de la compressibilité des métaux en fonction de la

température : mais les données numériques sont rares et elles ne concernent que de petites variations de température ; elles sont d'ailleurs peu concordantes quand elles proviennent d'auteurs différents.

BRIDGMANN notamment a pris les valeurs de x pour beaucoup de métaux à 30° et à 70° ; nous avons utilisé les premières dans les vérifications précédentes, à 70° , x varie peu, à part le cas de l'uranium pour lequel il y a une diminution de 1% environ, x augmente très légèrement de 1 à 3% en général.

GRUNEISEN(1) avait étendu la limite des températures à $-190^\circ + 170^\circ$ et $+ 100^\circ$ pour cinq métaux Al, Fer, Cu, Ag, Pt. Même à -190° , x diminue peu de moins de 10%. Les nombres indiqués par cet auteur ne sont pas exactement semblables à ceux de BRIDGMANN et pour Ag, ils diffèrent beaucoup comme il a été déjà signalé.

SILVIO LUISANO (2) a étudié la compressibilité d'Al jusqu'à 126° mais ses résultats diffèrent profondément de ceux des auteurs précédents ; nous ne les considérerons pas.

La formule (25) nous permet-elle d'interpréter ces résultats en retrouvant l'allure générale des phénomènes

GRUNEISEN (1) Ann. Physic 88-75-1264

LUISANO (2) Nuevo-Eim 5 19 187

et des ordres de grandeur satisfaisants ?

Nous avons :

$$\Delta v = \frac{6a}{\alpha} \left(\frac{P}{F+P} \right) \quad (30)$$

et par suite X (rapporté à 1cm) sous une pression assez

faible est $\frac{6a}{\alpha F} \quad (25)$

Négligeant la variation insignifiante de la maille α on voit que F étant de la forme $F = Ka$, on a $K = \text{constante}$; mais si P n'est plus négligeable, on voit que x

$= \frac{6a}{(F+P)} = \frac{Ca}{(F+P)} = \frac{Ca}{C' + P}$ augmente dans le même sens que a , comme d'autre part, a est de la forme $\sqrt{\frac{C}{\frac{Nhv}{R D}}}$, on voit que x doit augmenter avec T . Légèrement $\frac{1}{R D}$ d'ailleurs ; car P est toujours faible devant F ; c'est bien là le sens du résultat expérimental.

Précisons à l'aide d'un calcul approximatif rapide :

$$a_{30^\circ} = \frac{\sqrt{\frac{Nh}{2\pi^2 Mv}}}{e^{\frac{Nhv}{Rx303} - 1}}$$

$$a_{70^\circ} = \frac{\sqrt{\frac{Nh}{2\pi^2 Mv}}}{e^{\frac{Nhv}{Rx343} - 1}}$$

ou en réduisant les exponentielles

$$\frac{a_{70^\circ}}{a_{30^\circ}} = \left(\frac{343}{300} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,06$$

par suite $F_{a70} = 1,06$

$$\frac{x_{70}}{x_{30}} = \frac{1,06(F_{30} + 10.000)}{F_{30} \times 1,06 + 10.000} = \frac{1,06 F_{30} + 10.600}{1,06 F_{30} + 10.000} \quad (33)$$

En prenant $F = 10.000 \text{ Kg/cm}^3$; nous avons :

1° Ter) Nous avons x_{30} (sous 10.000 kg) = $0,5660$

- - - x_{70} (sous 10.000 kg) = $0,5720$

d'après BRIDGMANN, (x_{30} et x_{70} sont les valeurs moyennes des compressibilités entre 0 et 10.000 kg/cm^2) avec $F_{30} = 129.000 \text{ Kg/cm}^2$ on trouve $x_{70} = 0,5683$

2° Tu) Nous avons de même la compressibilité moyenne entre 0 et 10.000 kg/cm^2

$$x_{30} = 0,299 \times 10^{-6} \quad x_{70} = 0,30 \times 10^{-6}$$

$$\text{avec } P_{30} = 166.000 \text{ Kg/cm}^2 \quad x_{70} = 0,300 \times 10^{-6}$$

$$3° Al) \text{ De même } x_{30} = 1,305 \times 10^{-6} \quad x_{70} = 1,356 \times 10^{-6}$$

étiré avec $F_{30} = 80.000 \text{ kg/cm}^2$ on trouve $1,312 \times 10^{-6} = x_{70}$

$$4° Cu) x_{30} = 0,693 \times 10^{-6} \quad x_{70} = 0,707 \times 10^{-6}$$

$$\text{avec } F_{30} = 131.000 / \text{cm}^2 \text{ on a } x_{70} = 0,697 \times 10^{-6}$$

$$5° Pt) x_{30} = 0,305 \times 10^{-6} \quad x_{70} = 0,309 \times 10^{-6}$$

$$\text{avec } F_{30} = 175.000 \quad \text{on a } x_{70} = 0,307 \times 10^{-6}$$

Pour nous servir des nombres de GRUNEISEN a -190° ; il n'est plus permis de réduire l'exponentielle, un calcul direct est nécessaire.

Voici d'ailleurs les valeurs de $X \times 10^{-6}$ données par GRUNEISEN :

t°	Al	Ter .	Cu	Ag	Pt
- 190°	1,32	0,605	0,718	0,720	0,374
+ 17°	1,46	0,635	0,773	0,763	0,392

Nous calculons l'amplitude une moyenne par :

$$a = \sqrt{\frac{N_h}{2\pi^2 M \sqrt{e \frac{N_h V}{R \times 83} - 1}}}$$

puis/d'après (16 ou 16') en employant cette nouvelle valeur de a. Nous portons alors ces valeurs de a et de F dans (33 nous obtenons :

	$X \times 10^{10}$	F (Kg/cm ²)	$X = \frac{X_{190^{\circ}}}{a}$
Al	1,33	15.000	1,330
Ter	0,053	18.600	0,595
Cu	2,40	66.700	0,300
Ag	2,17	48.000	0,710
Pt	1,1	49.300	0,145

En toute rigueur, on aurait dû tirer une nouvelle valeur de la fréquence caractéristique $\sqrt{}$ en utilisant la formule (28) avec les valeurs de x données par GRUNEISEN, mais l'écart est faible et peut-être négligé.

Il semble donc que notre hypothèse, c'est-à-dire la variation de la fréquence V soit fondée et qu'elle donne, malgré l'extrême simplicité des calculs, une solution correcte du problème de la compressibilité isotherme des solides.

Dans l'ensemble en effet, elle permet de retrouver pour les métaux les plus divers les chiffres expérimentaux avec une bonne approximation, et ceci, sans l'emploi d'aucune constante ajustable.

Il est remarqué qu'elle ne fait intervenir aucunement une compressibilité propre des atomes, l'hypothèse de RICHARDS (5) sur ce point ne semble donc pas devoir être retenu ; enfin elle fixe un minimum pour le volume d'un corps soumis à une pression augmentant sans limite, l'expression (30) donne en effet $\approx 1 - V \frac{6a}{Q}$ c'est-à-dire 6,9% par exemple pour Pt, 12,5% pour Pb, 9,4% pour Cu, 10,8% pour Al etc ; et ceci paraît logique, le volume d'un corps solide ne pouvant être réduit à une valeur moindre que le volume propre de ses atomes.

Nous avons essayé de généraliser la formule d'EINSTEIN

modifiée, aux composés les plus simples, c'est-à-dire les halogénures alcalins de type NaCl . Ces calculs cristallisent dans le système CFC; les ions qui les constituent sont alternativement aux milieux et aux centres des arêtes des cubes élémentaires, de sorte que l'on peut considérer l'édifice le plus simple d'un de ces sels comme un cube (d'arête α) portant alternativement à chaque sommet un ion halogène et un ion métal.

Au point de vue optique, ces sels sont caractérisés par une seule fréquence caractéristique, décelée par la méthode des rayons restants et assez nettement définie pour qu'on puisse l'employer à la production de rayonnements monochromatiques loin de l'infra-rouge. Plusieurs auteurs ont pu relier cette fréquence à d'autres propriétés de ces composés, tels que la densité, la constante diélectrique, l'indice de réfraction (1) ou aux coefficients d'élasticité (2) au coefficient de compressibilité et à la densité (3), à la température de fusion (4)).

D'autre part, la chaleur spécifique de ces composés, nulle aux très basses températures croît et atteint la valeur

- (1) BORN Physic Zeith 19-1918 599
- (2) BARNES-BRATTAM-SEITZ (Phys. Reith 48-1933-502)
- (3) MEDELUNG Gott. Nach. 1909.100
- (4) LINDEMANN - Déjà cité).

6R à haute température, approximativement tout au moins ; à ce point de vue, un halogénure alcalin peut-être considéré comme un mélange de l'halogène et du métal.

On peut donc semble-t-il considérer donc NaCl, par exemple, en première approximation, les ions Na et Cl comme exécutant des oscillations harmoniques, de la même fréquence $\sqrt{}$ révélées par les rayons restants.

Faisons donc la même méthode de raisonnement déjà employée pour les corps simples. Appelons $\frac{M_1}{N}$ et $\frac{M_2}{N}$ les masses des ions : a_1 ; a_2 ; a'_1 ; a'_2 les amplitudes respectives de leur oscillation avant, et après la compression, α la $\frac{1}{2}$ maille élémentaire de l'halogénure, la somme des forces s'exerçant sur les particules occupant un cm^2 sur un plan coupant le sol solide suivant les arêtes du cube élémentaire est :

$$\mathcal{P} = \frac{2\pi^2 M_1 V^2 a_1}{N \alpha^2} + \frac{2\pi^2 M_2 V^2 a_2}{N \alpha^2} = \frac{2\pi^2 V^2}{N \alpha^2} (M_1 a_1 + M_2 a_2) \quad (34)$$

Si l'on exerce une pression uniforme P, elle s'ajoute à $\mathcal{P}$ et l'on a une nouvelle fréquence oscillatoire V' des ions.

$$P + \mathcal{P} = \frac{2\pi^2 \sqrt{(M_1 a_1^1 + M_2 a_2^1)}}{N \alpha^2} \quad (35)$$

de ces expressions on tire :

$$\frac{P + \mathcal{P}}{\mathcal{P}} = \frac{V'^2 (M_1 a_1^1 + M_2 a_2^1)}{V^2 (M_1 a_1 + M_2 a_2)} \quad (36)$$

mais on a là encore :

$$a_1 V = a' V' \quad a V = A V' \quad \text{d'où : } \frac{P + \frac{\varphi}{V}}{\frac{\varphi}{V}} = \frac{V'}{V} \frac{a_1}{a'} = \frac{a_1}{a'_1} = \frac{a_r}{a'_r} \quad (38)$$

$$\text{d'où : } a_1 - a'_1 = \frac{a'_1 P}{\frac{\varphi}{V}} \quad a_2 - a'_2 = \frac{a'_2 \times P}{\frac{\varphi}{V}}$$

par suite, " la contraction " d'une maille élémentaire est :

$$\frac{(a_1 + a_2) P}{\frac{\varphi}{V} + P}$$

et celle du cube d'un cm d'arête taillé dans le sel solide

$$\text{est : } 3 \frac{(a_1 + a_2) P}{\left(\frac{\varphi}{V}\right)^3} \quad (39)$$

Négligeons P devant $\frac{\varphi}{V}$, substituons à $\frac{\varphi}{V}$ la valeur donnée

$$\text{par (34) nous avons : } x = \frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$$

$$x = \frac{3 (a_1 + a'_2) N \alpha}{2 \pi^2 V^2 (M_1 a_1 + M_2 a_2)} \quad (40)$$

comme d'autre part, on a $M_1 a_1^2 V^2 = M_2 a_2^2 V^2 (=RT)$ on peut écrire :

$$x = \frac{3 N \alpha}{2 \pi^2 V^2 M_1^{\frac{1}{2}} M_2^{\frac{1}{2}}} \quad (41)$$

Dans ce type de solide, on a $\alpha = \sqrt{\frac{V_m}{12N}}$ (V_m = vol. mol du sel). On a en définitive $x = \frac{3N \times V_m^{\frac{1}{3}}}{(2N)^{\frac{1}{3}} \times 2\pi^2 \times V^2 \times (M_1 M_2)^{\frac{1}{2}}}$

$$\text{ou } x = \frac{8,6 \times 10^{14} \times V_m^{\frac{1}{3}}}{V^2 (M_1 M_2)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{si l'on veut } \sqrt{V} : \sqrt{V} = \frac{2,9 \times 10^7 \times V_m^{\frac{1}{6}}}{x^{\frac{1}{2}} (M_1 M_2)^{\frac{1}{4}}} \quad (42)$$

1) SLATER : Phys. Rev. - 1924 - 23 - 488

2) LECOMTE : Ouvrage cité par 10 a .

qui est une généralisation de la formule d'Einstein.

Or cette expression donne des résultats nettement moins satisfaisants que ceux obtenus avec les éléments ; les ordres de grandeur sont retrouvés mais la fréquence obtenue est presque toujours systématiquement trop faible comme le montre le tableau suivant pour lequel nous avons pris les valeurs de X données par Slater (1) qui représentent les valeurs de X extrapolées jusqu'au zéro absolu.

Pour les valeurs de $\sqrt{\nu}$, celles de KCl , KI , $NaCl$ sont celles indiquées par les rayons restants ; pour les autres sels, nous les avons calculé par interpolation de la courbe tracée par Lecomte (2) donnant en abscisses les poids moléculaires des sels, en ordonnées les fréquences de ces premiers sels et des halogénures d'Ag. bien entendu, les valeurs obtenues sont très approximatives.

1) SLATER Phys. Rev. 1924 - 23 - 488

2) LECOMTE - Ouvrage cité page 10 a.

	V_m	X(Slater) $\times 10^{12}$ (C.Y.S.)	V($\times 10^{12}$) indiquée par (37)	V($\times 10^{12}$) ou inter- polée	V($\times 10^{12}$) LINDEMAN
KCl	37,4	4,8	4,1	4,8(R.R)	4,8
KBr	43,1	5,5	3,1	3,6(---)	3,8
KI	53,0	7,0	2,6	3,2(---)	3,2
NaCl	27,0	3,5	5,2	5,7(R.R)	5,7
NaBr	33,1	3,9	4,1	4,5(Interp)	5,4
NaI	40,9	pas connu	---	4,05(ed)	3,9
LiCl	20,5	3,7	7,4	17,5(ed)1/2	10,2
LiBr	25,4	3,2	5,8	7,5(ed)(2)	7,5
LiI	34,10	6,0 (x)	3,8	6,8(ed)(2)	6,3
RbCl	40,3	6,0(1)	2,9	4,0(id)	3,6
Rb Br	59,5	6,5	2,5	2,85(id)	2,4
Rb I	61,5	7,6	2,1	2,5(id)	2,1

Les nombres, pour Li I et Rb Cl sont ceux de Saurens (1) qui indiquent à la température ordinaire 7,20 et 7,31 ; les nombres indiqués correspondent approximativement à l'extrapolation zéro absolu.

Nous avons aussi fait figurer, dans le volume V, les valeurs données par la formule de Lindemann généralisée :

$$V = \frac{K T_g^{\frac{1}{2}}}{M_2 V_m^{\frac{2}{3}}} \quad (5) \quad M = \frac{M_1 + M_2}{2 M_1 M_2}$$

K, ajustée sur la valeur obtenue par les R. R. avec Cl Na est $2,8 \times 10^{12}$. Ceci ne peut surprendre ; l'hypothèse de

départ, c'est-à-dire le mouvement de l'ion régi pour une force de rappel proportionnelle à la distance n'est qu'une approximation grossière, les travaux de Boru en particulier on fait admettre dans les cristaux des forces dérivant de potentiel de forme $\frac{a'}{d} + \frac{B}{d^n}$ d étant la distance de 2 ions voisins, a, b, n , des nombres qui ont pu être calculés avec assez d'exactitude pour qu'on ait pu retrouver d'assez bons résultats numériques, en appliquant cette théorie à la dilation thermique, mais il est clair qu'on s'éloigne de la réalité en considérant seulement le 1er terme du développement de l'expression d'une force dérivant d'un semblable potentiel (n est trouvé voisin de 10).

2e Chapitre: La dilatation thermique des corps est presque unanimement attribuée à l'augmentation de l'amplitude des vibrations des atomes ou des ions des cristaux, mais l'incertitude subsistant sur la loi des forces qui régissent les mouvements atomiques n'a pas permis de retrouver d'une façon générale les nombres expérimentaux.

La règle de Pictet est le plus ancien des essais faits pour relier le coefficient de dilatation Δ d'un métal à d'autres propriétés de ce métal ; elle est particulièrement simple : Δ est inversement proportionnel à la température de fusion du corps, voici quelques exemples qui fixeront la portée de cette règle :

	A 10^{-6}	T_{gK}	Produit $\times 10^{-6}$		A ($\times 10^{-5}$)	T_{gK}	produit $\times P_{gK}$ ($\times 10^6$)
Li	54	459	24.900	Cr	8	2081	16.300
Na	72	368	26.600	Mo	5,1	2840	14.200
K	83	335	27.600	Tu	4,1	3900	17.200
Rb	83	312	28.700	Al	2,3	931	25.200
Cs	96	302	28.800	Cu	13,7	1360	22.300

	A 10^{-6}	T_{gK}	$\times P_{gK}$ $\times 10^6$ Produit		A-6 10	T_{gK} (K)	$\times P_{gK} \times 10^{-6}$ produit
Ni	12,7	1720	21.800	Pt	9	2040	18.360
Ag	18,8	1233	23.300	Pb	28	600	16.800
Au	14	1340	18.900	Hg	40	233	9.300

Les nombres de ce tableau sont arrondis, la température de fusion est la température absolue, car il serait arbitraire de prendre les températures centigrades.

Il apparait de ces nombres que la règle de Pictet toute empirique n'est pas sans valeur ; le produit $\Delta \times T_g$ variant seulement du simple au triple que Δ varie dans le rapport 4,1 (Tu) à 96 (Cs) et T_g de 233 (Hg) à 3800 K (Tu) une théorie de la dilatation ne saurait être tenue pour complète si elle ne jette quelque lumière à ce sujet.

Des variantes ont été proposées à la règle primitive de Pictet par exemple on considérera ^{le} coefficient de dilatation à une température voisine de la fusion, ou bien on considérera la dilatation globale depuis 0_K jusqu'à la fusion.

Ces variantes ne semblent guère améliorer les coïncidences obtenues et comme elles n'ont pas de bases théoriques, elle ne semblent pas devoir être retenues.

Benedicks (1) a relié, comme nous l'avons vu à la fréquence caractéristique de la vibration $\sqrt{V}$, il a trouvé la formule (13) citée plus haut :

$$\sqrt{V} = \frac{109,5 \sqrt{D} \sqrt{\Delta}}{M} \times 10^{10}$$

D = Densité

M = Masse atomique

Mais l'hypothèse utilisée par cet auteur (force de cohésion proportionnelle à la dureté ; elle-même inversement proportionnelle à Δ) est elle même absolument empirique ; la règle ; dureté = Δ = constante paraît d'ailleurs assez bien justifiée ; là encore il semble qu'une théorie complète de la dilatation thermique doive donner quelque éclaircissement à ce sujet.

Pour les sels, type NaCl, on est arrivé à des résultats très intéressants en considérant la force agissante sur chaque ion comme pouvant être exprimée en première approximation par $f = \alpha x + X + B x^2$ (a) ou x est l'élongation des ions; αX^2 étant l'énergie totale d'une vibration, on a $\alpha x^2 = K T$, en outre la valeur moyenne de αx - (force de rappel) est nulle à l'équilibre, de sorte qu'on peut écrire

$$-\alpha \bar{x} + B \bar{x}^2 = 0$$

$$\text{et } x = \frac{B x^2}{2} = \frac{B K T}{2}$$

En introduisant alors une force de répulsion suivant la loi : $\frac{c}{r^{10}}$ que lui avait suggéré sa théorie de la compressibilité, Born (1) écrit qu'il y a équilibre entre l'attraction des ions et cette répulsion (pour $r = a$ distance des centres de force des ions voisins donc :

$$\frac{e^2}{a^2} = \frac{c}{a^{10}} \quad \text{ou } c = e^2 a^8$$

$$\text{donc en a } f = \frac{-c^2}{r^2} + \frac{e^2 a^8}{r^{10}}$$

$$\text{si } r \text{ augmente d'une petite quantité } x, \text{ on a } f = \frac{-e^2}{(r+x)} + \frac{c^2 a^8}{(r+x)^{10}} \quad \text{ou par un développement : } f = \frac{-8 e^2 x}{a^3} + \frac{52 c^2}{a^4} x^2 +$$

d'où en identifiant les 2 valeurs de f

$$\alpha = \frac{8e^2}{a^3} \quad B = \frac{52 c^2}{a^4}$$

Or on a $\Delta = \frac{x}{Ta}$ (x étant la quantité dont s'allonge a)

$$\text{donc } \Delta = \frac{x}{Ta} = \frac{3KT}{2Pa} = \frac{52Ka}{64C^2} = \frac{13aK}{16e^2}$$

a est voisin de 3×10^{-8} on a avec les valeurs connues de K et de e

$$\Delta = \frac{15}{10^6}$$

C'est en effet, a peu près le coefficient de dilatation linéaire de Ce Na (13×10^{-6}) de Ce K, BrK, IK, FK (voisins de 14×10^{-6}) .

Malheureusement, on ne peut généraliser cette méthode de calcul aux éléments, faute de concevoir chez eux des forces répulsives analogues à celles qui peuvent exister entre ions du même signe, si même on les imaginait, il serait impossible de les évaluer à l'attraction électrostatique de deux atomes voisins, celle-ci étant tout à fait inconnue.

Dans l'ensemble, on le voit, une théorie complète des phénomènes de dilatation thermique reste à trouver ; le coefficient A est relié tout à fait empiriquement et d'une façon vague aux autres propriétés du corps, tout au plus, des ordres de grandeurs de ces phénomènes sont retrouvés, aussi, nous a-t-il paru intéressant d'essayer de les relier à la fréquence V, en évitant les considérations un peu incertaines de Bénédicts et de faire pour la dilatation ce que nous

avons fait pour la compressibilité. Il va sans dire qu'il ne saurait être question que d'avancer d'un pas dans la bonne voie ; on peut aller plus loin, tant à cause des hypothèses simplificatrices que nous avons faites, l'emploi d'une seule fréquence par exemple ; que de ce fait que nous sommes obligés de considérer l'ensemble d'un métal comme une substance homogène ; en réalité, les métaux constitués par des agglomérations de cristaux juxtaposés agglomérations plus ou moins importantes suivent les traitements mécaniques ou thermiques subis par ce métal, de sorte que le coefficient A est pour la même raison que le coefficient χ de la compressibilité, quelque fois assez variable ; nous pensons arriver seulement à des ordres de grandeur satisfaisants dans chaque cas particulier.

Nous avons d'abord pensé que la dilatation étant causée par l'augmentation de l'amplitude des oscillations atomiques, il suffisoit de faire la somme de ces augmentations, il n'en est rien.

Prenons par exemple, le cuivre ; chaque atome de métal exécuté, des vibrations pendulaires de fréquence $\sqrt{A/Tk}$;

(1) Born Zeist F. Phys. 11. 1922. 327.

l'énergie moyenne d'un de ces atomes est :

$$2 \frac{1}{2} m a^2 v^2 = \frac{R T}{N} \quad \text{approximativement}$$

à 300 K par ex. avec $v' = 6 \times 10^{12}$

on a $a = 5,5 \times 10^{-10}$

à 400 K, on a : $a = 7,3 : 10^{-10}$

donc, chaque atome subirait une augmentation d'amplitude de
 $(7,3 - 5,5) = 3,6 \times 10^{-10}$. /

La maille du cuivre étant $3,6 \times 10^{-8}$, il y a sur de
 métal $\frac{10^8}{3,6}$ atomes, cette maille augmenterait donc de $3,6 \times 10^{-10}$
 $\times \frac{10^8}{3,6} = \frac{1}{100}$ de sa longueur et pour un seul degré de $\frac{1}{10^4}$ en moyenne
 ce qui s'écarte beaucoup du résultat expérimental $\frac{16}{10^6}$.

Notons cependant que cette expression donne systématique-
 ment des nombres trop forts qui restent malgré tout de l'ordre
 de grandeur des nombreux expérimentaux de sorte qu'on est en
 droit de penser que la sommation de l'augmentation des ampli-
 tudes atomiques n'est pas à abandonner complètement, mais
 plutôt à retoucher.

Or ceci est facile si l'on considère que le mouvement
 réel des atomes a lieu, non pas seulement dans une direction,
 comme nous l'avions supposé implicitement jusque là, mais dans
 l'espace à trois dimensions ; or l'espace vile, à l'intérieur
 d'un solide est important et particulièrement facile à calculer

dans le cas des cristaux cubiques ; en supposant toujours que la dilatation traduit à une échelle très-petite l'augmentation des amplitudes des oscillations atomiques, nous devons admettre que certains atômes ne joueront aucun rôle dans ce phénomène ; si un atome en effet passe de n quantas à $n + 1$ quantas, son amplitude passera de $\left(\frac{nhN}{2\pi^2Mv}\right)^{\frac{1}{2}}$ à $\left(\frac{(n+1)hN}{2\pi^2Mv}\right)^{\frac{1}{2}}$ elle pourrait être encore trop faible pour que l'atome, à son maximum d'élongation heurte ou repousse ses voisins, ou si l'on veut, l'espace libre est assez grand pour contenir en ce cas toute la vibration atomique, les atomes fortement quantifiés ayant une forte amplitude sont certainement "actifs" dans la dilatation ; les atomes inactifs seront ceux qui posséderont ou moins de étant un nombre entier probablement très petit) ; or ce nombre est facile à calculer ou à éliminer.

Là encore, nous considérerons une fréquence unique ν ; la plupart des mesures des coefficients de dilatation ayant été faites aux températures moyennes, le contenu d'énergie du solide est alors bien représentée par l'équation d'Einstein.

La partition de Boltzmann nous indique alors que sur N vibreurs atomiques :

$$\frac{N \frac{Nh\nu}{e^{\frac{Nh\nu}{RT}} - 1}}{e^{\frac{Nh\nu}{RT}} - 1} \text{ ont } l \text{ quantas (ou en posant } \frac{Nh\nu}{RT} = a)$$

$$\frac{N (e^a - 1)}{e^{(l+2)a} - 1} \text{ ont } l + 1 \text{ quantas}$$

Le nombre des atomes possédant l ou $+ de l$ quantas est $\frac{N}{l^a}$, leur énergie totale est : par une sommation élémentaire $\frac{N}{l^a} (l + \frac{1}{l^a-1})$ quantas, (43) leur énergie moyenne est $l + \frac{1}{l^a-1}$ quantas ; par suite d'amplitude moyenne, c'est à dire celle de l'atome possédant l'énergie moyenne (44) est $a_m = \left(\frac{N h^2}{2 \pi M v} \right)^{\frac{1}{2}} \left(l + \frac{1}{l^a-1} \right)^{\frac{1}{2}}$ nous pouvons évidemment sans changer beaucoup les résultats du calcul, remplacer tous les atomes par ces atomes "moyens"

Si le métal appartient au système C.C.C. ; on trouve aisément que l'espace "vide" dans chaque cube élémentaire est $\left(3 - \frac{\pi d^3}{3} \right) \text{cm}^3$ (étant l'arête de ce cube et d étant le diamètre de l'atome). Chacun des 2 atomes que contient ce cube a donc en moyen $\frac{\sqrt{3}}{2} \left(1 - \frac{\pi \sqrt{3}}{16} \right) \text{cm}^3$ à sa disposition, on peut admettre que les mouvements atomiques ont lieu de préférence dans le sens et la direction que leur imposent leurs plus proches voisins, c'est à dire pour un cristal cubique suivant les trois directions parallèles aux arêtes du cube élémentaires, c'est à dire qu'un atome sur six, en moyenne, a son élongation dans un sens et une direction donnée ; dans son mouvement, il balaie un espace que la géométrie élémentaire permet d'évaluer à $1/4 \pi d^2 a_m$ il sera inactif dans la dilatation si cet espace est inférieur ou égal au sixième, en moyenne de l'espace libre. c'est à dire si l'on a : $\frac{\pi d^2 a_m}{4} = \frac{\sqrt{3}}{12} \left(1 - \frac{\pi \sqrt{3}}{16} \right)$ (45)

ou avec $d^2 = \frac{3d^2}{4}$

$$a_m = \frac{4\alpha}{9\pi} \left(1 - \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \right) \quad (45)$$

Reprenons alors la relation (44) augmentons la température de dT ; l'énergie moyenne s'accroît d'une certaine quantité et l'amplitude moyenne des mouvements atomiques d'une petite valeur, qu'on obtient facilement en dérivant (44)

$$\frac{a_m}{T} = \frac{Nh}{(2\pi^2 M V)^{1/2}} \times \frac{Nh V e^{\frac{NhV}{RT}}}{R x 2 T^2 \left(e^{\frac{NhV}{RT}} - 1 \right)^2 x \left(1 + \frac{23}{e^{\frac{NhV}{RT}} - 1} \right)} \quad (46)$$

Substituons à $1 + \frac{1}{e^{\frac{NhV}{RT}} - 1}$ sa valeur tirée de (44)

il vient :

$$\frac{da_m}{dT} = \frac{Nh}{2\pi^2 M V} \times \frac{Nh V e^{\frac{NhV}{RT}}}{R x 2 T^2 \left(e^{\frac{NhV}{RT}} - 1 \right)^2 x \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{8} \right)} \times 9\pi \quad (47)$$

Rapportons l'effet produit à un cm de métal (qui contient $\frac{1}{2}$ alignées, nous aurons l'augmentation de longueurs d'un cm de métal, dont la température augmente de dt , c'est-à-dire le coefficient de dilatation linéaire.

Nous trouvons :

$$\frac{1}{2} \frac{d\ell}{dT} = \frac{Nh}{2^2 M V} \times \frac{Nh V C R T}{R x 2 T^2 \left(e^{\frac{NhV}{RT}} - 1 \right)^2 x 4 \alpha^2 \left(1 - \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \right)} \quad (48)$$

Remarquons que cette expression compliquée contient (à un rapport constant près) la fonction d'Einstein représentant la variation de C_v avec T , il est commode de la mettre en évidence.

rapidement, le grand nombre de ces particules "actives" ont l'énergie, dont l'amplitude vibratoire telle que (46) soit presque une égalité.

La "dilatation" due a un seul atome vibrant est $\frac{da}{dT}$ c'est à dire :

$$\frac{Nh}{2\pi^2 Mv} \times \frac{1}{2} \times \frac{Nhv}{2RT^2} \times \frac{e^{\frac{Nhv}{RT}}}{(e^{\frac{Nhv}{RT}} - 1)^2 \left(1 + \frac{1}{e^{\frac{Nhv}{RT}} - 1} + \frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (47)$$

On reconnait dans cette expression la fonction E(V) d'Einstein donnant C_v en fonction de T, il est commode de la mettre en évidence.

$$\text{donc } \frac{dA}{dT} = \frac{Nh}{2\pi^2 Mv} \times \frac{E(V)}{2 \left(1 + \frac{1}{e^{\frac{Nhv}{RT}} - 1} + \frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (48)$$

ou en tenant compte de (46) il vient :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Nh}{2\pi^2 Mv \times 0,091 \alpha} \times \frac{E(V)}{\alpha} \quad (0,091 \alpha = \frac{8\alpha}{9\pi} (1 - \frac{\pi\sqrt{3}}{8}))$$

Un cube solide d'un cm contient $\frac{1}{\alpha^2}$ mailles alignées, sa dilatation est donc :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Nh E(V)}{2 \times 2 Mv \times 0,091 \alpha^2}$$

En remplaçant α^2 par $(\frac{2Vm}{N})^{\frac{2}{3}}$:

La dilatation linéaire d'un corps simple appartenant au système du cube centré et ayant une fréquence caractéristique devient :

$$A = \frac{Nh \times 9\pi \times N^{\frac{2}{3}} \times E(V)}{2\pi^2 M^{\frac{2}{3}} (8 - \pi\sqrt{3}) \times 23 \times Vm^{\frac{2}{3}}} = \frac{9,9 \times 10^{12}}{Mv \times Vm^{\frac{2}{3}}} E(V)$$

On peut faire deux remarques intéressantes sur cette expression.

C étant négligeable, la variation de A avec T. Tout d'abord, la variation avec T de T_m est bien parallèle à celle de E (V) c'est-à-dire de C_v c'est bien là ce que Bruneisen avait déduit de nombreuses expériences ; ce parallélisme n'implique, on le voit aucun rapport direct entre A et C_v ces deux quantités sont seulement fixées par les mêmes lois quantiques.

Ensuite, quand T croit jusqu'au point de fusion ; E (V) a pour la plupart des corps une valeur voisine de sa limite E(V) dans (49) par cette valeur il vient : $A = \frac{R}{Nhv}$; si nous remplaçons $\frac{9 R \times N}{2 M V^2 (8 - 3) \times 2^{\frac{2}{3}} \times V m^{\frac{2}{3}}}$

on tirent V^2 de la formule de Lindemann (4)

$$V^2 = \frac{C \times T_g}{M \times V m^{\frac{1}{3}}} \quad \text{on a}$$

$$A = \frac{9 R \times N}{2 (8 - \pi \sqrt{3}) \times 2^{\frac{2}{3}} \times T_g \times C}$$

On voit que A pris à une température voisine de la fusion est bien inversement proportionnel à T_f ; a variant peu aux températures élevées on retrouve donc ainsi la loi de Pictet ; quand à la valeur numérique du coefficient d'inverse proportionnalité ; en prenant $C = 3,08 \times 10^{12}$ (4) il est 22.100×10^{-6} qui est bien à peu près la moyenne des coefficients ($A \times T_g$) de Pictet.

La remarque suivante n'est pas bien entendu, une démons-

tration de la règle de Pictet ; il nous a paru cependant intéressant de rapprocher cette règle et celle de Lindemann et de montrer que ces deux formules empiriques sont liées assez étroitement entre elles.

Que nous donne maintenant l'expression (49) appliquée à chaque cas particulier : l'épreuve est particulièrement sévère puisqu'avec les réserves énoncées plus haut ; il nous faut retrouver des valeurs admissibles pour ce groupe des éléments cubiques centrés qui contient d'une part les métaux réfractaires Tu, Mo, Fe, Cr , d'autre part les métaux alcalins c'est à dire des éléments profondément différents à tous les points de vue et qui, par rapport à notre sujet sont respectivement les moins et les plus dilatables des métaux et tout ceci, sans aucune constante ajustable ; pour l'emploi commode de (49) nous avons dressé un tableau donnant les valeurs de $E(V) =$

$$\frac{NhV}{RT^2} \left(e^{\frac{NhV}{RT}} - 1 \right) \quad - \text{à } T = 27^\circ = 300K \text{ (Page 45 bis)}$$

Cette température a été choisie pour rendre le calcul plus rapide les dilatations des éléments à 27° et à 15° étant assez voisines pour qu'on puisse les confondre. Pour la valeur donnée à V : nous croyons prudent de ne pas seulement faire figurer celle que l'étude de la compressibilité nous a fait adopter, mais aussi celle que donne la formule de Lindemann, laquelle est généralement usitée.

1° Tungstène :

La formule de la compressibilité (27) donne V :

7,1 x 10¹² d'où E (V) = 26,4 x 10⁻⁴ celle de Lindemann donne
 m 6,4 x 10¹² d'où E (V) = 28,4 x 10⁻⁴ d'ou avec l'expres-
 sion (49) = 4,5 x 10⁻⁶ et A = 5,6 x 10⁻⁶

Ces deux expressions sont données, la première en parti-
 culier est le chiffre expérimental lui-même 4,45 x 10⁻⁶ (1)

Il nous a paru intéressant d'étudier la variation de α
 avec la température ; Worthing (1) a déduit de ces travaux
 la formule :

$$\frac{\alpha_T - \alpha_0}{T - 300} = 4,44 \times 10^{-6}(T-300) + 4,5 \times 10^{-11}(T-300)^2 \\ + 2,2 \times 10^{-13} (T - 300)^3$$

T = température absolue ; α_0 et α_T les longueurs d'une
 règle de Tungstène à $T_0 = 300$ et T K

Pour faire la comparaison, nous appliquerons le théorème
 de la moyenne :

$$\frac{\alpha_T - \alpha_0}{T - 300} = \frac{9,9 \times 10^{11}}{MV \times Vm \frac{1}{3}(T-300)} \int_{300}^T \frac{NhV}{RT^2} \frac{e^{\frac{NhV}{R P}} dT}{(e^{\frac{NhV}{R P}} - 1)^2} = \frac{9,9 \times 10^{11}}{MvVm \frac{2}{3}(P-300)} \\ \left(\frac{1}{e^{\frac{MhV}{R P}} - 1} - \frac{1}{e^{\frac{MhV}{R 300}} - 1} \right)$$

(1) Worthing Phys. Rev. 10. 38. 1917.

(2) Hidnert et Swerney . Bur. Stand. Sc. Papers 515 . 1923

(3) Disch 2. Physic. 5. 173. 1921.

$T_k = 500$, l'expression de Worthing donne $\frac{391,5}{10}$

(49) donne $\frac{928}{10^5}$

A $T_k = 1000$, nous avons respectivement : $\frac{3885}{10^6}$ et $\frac{4700}{10^8}$

Les résultats sont assez satisfaisants .

Molybdène $M = 96$ $V_m = 9,4$

(27) donne $= 7,9 \times 10^{-12}$; la formule de Lindemann, donne avec $T_g = 2840$ K $= 8,1 \times 10^{-12}$; ces deux valeurs sont assez voisines et l'on peut prendre $= 8 \times 10^{-12}$ étant donné le degré d'approximation des théories elles-mêmes et des valeurs numériques entrent dans les formules ; avec cette valeur, (49) donne :

$$A = 6,38 \times 10^{-6}$$

un peu supérieure à la valeur expérimentale. $A = 5,1 \times 10^{-6}$ indiquée par divers auteurs (1), (2) mais d'un bon ordre de grandeur

Tantale $M = 181,5$ $V_m = 10,9$

(27) donne $V = 5,6 \times 10^{-12}$ Lindemann $= 5,8 \times 10^{-12}$ là encore, nous prendrons $= 5,7 \times 10^{-12}$, on aura $E(V) = 34 \times 10^{-4}$ et (49) donne alors : $A = 6,66 \times 10^{-6}$

Von Bolton (3) et Richards (4) indiquent des nombres un peu supérieurs $7,9 \times 10^{-6}$ et $8,1 \times 10^{-6}$; mais Worthing (5)

(1) Schaad et Hidnert (J. Franck Inst. 187-122 . 1919

(2) Scheel et Disch 2. Physic 5.167.1922

(3) Van Bolton 2 electroch. 11.45.1905

Chrôme $M=52$ $V_m=7,3$ - 63 -

La valeur du coefficient α n'a pas été déterminée, la formule de Lindemann donne $\sqrt{V} = 2 \times 10^{-12}$ (avec $T_g = 2030K$); en adoptant cette valeur, on trouve avec $E(V) : 16,9 \times 10^{-4} \text{ à } 8,5 \times 10^{-6}$

L'expérience donne comme valeur moyenne entre 0 et 500° : 8×10^{-6} (1) .

La concordance est donc satisfaisante.

Fer $M = 56$ $V_m = 7,1$

La compressibilité donne $V = 8,8 \times 10^{-12}$; pour appliquer la formule de Lindemann, on peut prendre $T_g = 1795^k$; ceci n'étant pas correct, puisque le fer α ne fond pas, mais se transforme en fer B, mais comme celui-ci devient à son tour du fer α qui est comme le fer cristallisé dans le système C.C et dont les propriétés, notamment la longueur de la maille cristalline, sont très voisines de celles du fer α , nous prendrons ce chiffre, on trouve $\sqrt{V} = 9,2 \times 10^{-12}$

La première valeur donne alors $E(V) = 20 \times 10^{-4}$ et (27) donne $A = 11 \times 10^{-6}$

La seconde valeur donne $E(V) : 19 \times 10^{-4}$ et

$$A = 10,5 \times 10^{-6}$$

la valeur expérimentale étant $12,1 \times 10^{-6}$; la concordance est acceptable.

MÉTAUX ALCALINS.

Une difficulté se présente au sujet des métaux de ce groupe ; quelle valeur attribuée à la fréquence $\sqrt{V}$? les différentes méthodes exposées plus haut donnent pour ces

éléments des valeurs très différentes ; d'autre part, l'étude de la compressibilité, nous l'avons vu donné à leur endroit des résultats moins sûrs que pour les autres éléments ; il est donc indispensable pour ce groupe plus que pour tous les autres, de calculer A en prenant successivement avec la valeur tirée de (27) et de la formule de Lindemann, mais nous devons nous attendre à de fortes divergences, des deux valeurs étant très différentes.

Lithium

$$M = 7 \quad V_m = 13$$

$$(27) \text{ donne } V = 7 \times 10^{-12} \quad E(V) = 27 \times 10^{-4}$$

$$\text{on a alors : } A = 100 \times 10^{-6}$$

$$(4) \text{ donne } V = 10,5 \times 10^{-12} \quad E(V) = 15,8 \times 10^{-4}$$

$$\text{d'où } A = 41 \times 10^{-6}$$

Le résultat expérimental est compris entre ces 2 valeurs. Belnini et Cantoni (1) lui attribuent en effet une valeur voisine de 50×10^{-6}

Sodium

$$M = 23 \quad V_m = 23,7$$

$$\text{La compressibilité donne } V = 3,0 \times 10^{-2}$$

$$\text{on trouve } A = 95 \times 10^{-6} \quad E(V) = 61,8 \times 10^{-4}$$

$$\text{Lindemann donne } V = 4,2 \times 10^{-12} \quad E(V) = 48 \times 10^{-4}$$

$$\text{et l'on a } A = 59 \times 10^{-6}$$

là encore, la valeur expérimentale est comprise entre ces deux nombres M. HACKSPILL (2) en effet donne $A = 72 \times 10^{-6}$
(1) Disch Z Physic 5.173.1921.

(valeur moyenne entre 0 et 80.

Potassium $M = 39$ $V_m = 45,4$

(27) donne $V : 1,9 \times 10^{12}$ $E(V) = 122 \times 10^{-4}$

on trouve alors $A = 128 \times 10^{-6}$

avec la valeur de V $V = 2,5 \times 10^{12}$ donnée par Lindemann ;
on a $E(V) = 83 \times 10^{-4}$ et $A : 67 \times 10^{-6}$

Le coefficient expérimental est intermédiaire : M. HAGEN
(3) donne en effet $83, \times 10^{-6}$ (entre 0 et 53°)

Avec les faibles valeurs de V de ce métal, on peut remarquer que $E(V)$ varie très peu avec la température surtout dans l'étroit intervalle dont on dispose pour les métaux alcalins avant d'atteindre leur fusion ; par exemple entre 0° et 62°, on trouve que $E(V)$ et par suite N_m varie de moins de 2%, V_m d'ailleurs augmente de près d'1 % dans cet intervalle, ce qui réduit dans (49) l'effet de cette légère variation il s'en suit que A paraît constant et le volume de ce métal croît donc linéairement avec la température. Il en est de même pour le sodium.

Les expériences de M. HACKSPILL l'avait déjà amené à faire cette constatation (1) (2)

Rubidium : $M = 85,5$ $V_m = 56,2$

(27) donne $V = 1,15 \times 10^{12}$ $E(V) = 180 \times 10^{-4}$

$A = 123 \times 10^{-6}$

(1) Belnini et Cantoni R.C. Inst. Lombardo 47.639.1914

(2) Mr Hackspill (C.R. 152. 261 1911)

(3) Hagen (Wied Unn. 90.436. 1883)?

(3) M. HACKSPILL indique une valeur intermédiaire

$$A = 83 \times 10^{-6}$$

Cesium : $M = 133$ $V_m = 39,8$

(27) donne $V = 0,8 \times 10^{12}$ $E(V) = 230 \times 10^{-4}$

et l'on trouve : $A = 120 \times 10^{-6}$

Lindemann donne $V = 1,1 \times 10^{12}$ $E(V) = 184 \times 10^{-4}$

d'où $A = 74 \times 10^{-6}$

Cette fois encore, M. HACKSPILL (4) indique une valeur intermédiaire $A = 96 \times 10^{-6}$

Pour ce groupe des métaux alcalins, nous retrouvons donc, quelle que soit la valeur choisie de la fréquence caractéristique, d'énormes valeurs du coefficient de dilatation données par l'expérience : si le résultat numérique ne peut être plus précis, on remarquera que cela ne provient pas d'une insuffisance de la théorie de la dilatation que nous proposons, mais seulement de l'incertitude sur la valeur réelle de V .
Eléments appartenant au système cubique faces centrées.

Nous raisonnerons dans ce cas comme dans le cas précédent, en employant les mêmes notations.

La maille cubique contient ici 4 atomes ; donc le volume "vide" est : $\sqrt[3]{3 - \frac{2\pi d^3}{3}}$ par maille.

(1) M. Hackspill C.R. 259. 1911

(2) ----- Thèse Paris 1912 p. 40

(3) ----- C.R. 152.259.1911

(4) ----- Ann. Chem. Phys. 8.28.613.1913

Dans ce système, on a sensiblement : $2d = \sqrt{2} d$ d'où le volume vide = $(1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}) \alpha^3$

L'élongation "permise" de l'atome sera donc telle qu'on ait : $\frac{1}{2} \pi d^2 a = \frac{(1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}})^3}{12} \alpha^3$ (50)

C'est-à-dire que seuls les atomes dont l'élongation sera donnée par : $a = \frac{(1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}) \alpha}{3\pi} = 0,028\alpha$ (51)

seront "actifs" dans la dilatation

Si l est le nombre de quantas possédés, au moins, par les atomes, réalisant cette condition on aura, en vertu de (44)

$$\left(\frac{N_h}{2\pi^2 M V}\right)^{\frac{1}{2}} \left(l + \frac{1}{e \frac{N_h V}{R P} - 1} + \frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{(1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}) \alpha}{3\pi} \quad (52)$$

Mais la dilatation $(\frac{1}{2} \frac{dL}{dT})$ de la maille par dérivation est comme dans le cas précédent : Δ d'une maille :

$$\frac{\frac{N_h}{2\pi^2 M V}}{2\pi^2 M V} \times \frac{N_h V}{2RT} \times \frac{e \frac{N_h V}{R T}}{(e \frac{N_h V}{R P} - 1)^2 \left(l + \frac{1}{e \frac{N_h V}{R P}} + \frac{1}{2}\right)}$$

(52) nous permet d'éliminer l et l'on trouve : en définitive :

$$\Delta = \frac{3 N_h E(V)}{4 \pi (1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}) M V \alpha^2} \quad (53)$$

Dans le système C.F.C., on a $\alpha^2 = (\frac{4V_m}{N})^{\frac{2}{3}}$ et l'on peut écrire une expression semblable à (49)

$$\Delta_{\text{linéaire}} = \frac{\frac{1}{4} \times \frac{N_h \times 3 \times 3 \pi \times E(V)}{x^3 (1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}}) \times V_m^{\frac{2}{3}} \times M V}}{1,01 \times 10^{11} \frac{(E(V))}{M V \times V_m^{\frac{2}{3}}}} \quad (54)$$

Là encore, nous trouvons le parallélisme entre $C_V=f(T)$ et A , et par l'intermédiaire de la formule de Lindemann, la règle de Pictet.

Voici l'application de (54) aux métaux les mieux connus appartenant au système C.F.C.

Aluminium $M = 27$ $V_m = 10$

(29) donne $V = 7,1 \times 10^{12}$

avec cette valeur $E(V) = 26,4 \times 10^{-4}$

$A \times 29,7 \times 10^{-6}$

La formule de Lindemann donne $V = 8,4 \times 10^{12}$

avec cette valeur $E(V) = 20,4 \times 10^{-6}$

et $A = 20,4 \times 10^{-6}$

La dilatation de l'aluminium varie un peu avec son "passé thermique" par ex.: $22,07 \times 10^{-6}$ (1) (2)

Cuivre $M = 63,6$ $V_m = 7,3$

La compressibilité donne alors $V = 6,6 \times 10^{12}$; la formule de Lindemann $V = 7,1 \times 10^{-6}$

avec la 1ère valeur de V : $E(V) = 29,2 \times 10^{-4}$

On a alors: $A = 18,9 \times 10^{-6}$

avec la 5ème valeur de V : $E(V) = 26,4$

$A = 15,7 \times 10^{-6}$

Les déterminations du coefficient de dilatation du Cuivre sont nombreuses ; A : $16,7 \times 10^{-6}$ (Fizeau) à 20°C $A = 17,05 \times 10^{-6}$ Glatzel (4) $17,0$ (Dorsey) (5) etc...

(1) Calvert et Johnston Phil. Mag 4.240-1855

(2) Hidnert Bur. Stand. Ser. Pak. 99.697.1925

(3) Fizeau C.R. 68.1125.1869

(4) Glatzel Pogg. Ann. 160.497.1875

Là encore, elles sont intermédiaires et toujours voisines des valeurs trouvées plus haut.

Dorsey (5) a étudié la variation de A aux basses températures ; nous avons comparé les nombres obtenus en appliquant l'expression () et quelques unes de ses déterminations

T	(Δ) calculée 10^{-6}	Dorsey $\Delta \times 10^{-6}$	T	(Δ') calculée $\times 10^{-6}$	Dorsey $\Delta \times 10^{-6}$
103	9,7	10,39	183	15,2	14,68
143	13,1	13,05	223	16,7	15,15

La concordance est satisfaisante

NICKEL

$M = 58,7$ $V_m = 6,75$

(29) donne : $v = 7,1 \times 10^{12}$; Lindemann donne $V : 8,7 \times 10^{12}$

- la 1ère valeur donne $E(V) = 26,4 \times 10^{-4}$ et l'on tire :

$$A = 17,9 \times 10^{-6}$$

- la 2ème valeur donne $E(V) = 20,5 \times 10^{-4}$ et l'on a :

$$A = 13,9 \times 10^{-6}$$

De nombreuses déterminations du coefficient du nickel ont été faites elles sont concordantes ; la plus précise est sans doute celle de Guillaume (entre 0 et 38°) qui donne $A:12,534 \times 10^{-6}$ assez voisine du dernier nombre obtenu.

ARGENT

$M = 108$ $V_m = 10,4$

(29) donne $V = 4,6 \times 10^{12}$ donc $E(V) = 43 \times 10^{-4}$

- 1) Guillaume C.R. 154. 749. 1912
- 2) Voigt Handbush. 1893
- 3) Fizeau (C.R.. 68.1125. 1869)
- 4) Hanning (1907 cité par Handbook of chemistry Holgmann b. 1273
- 5) Dorsey Phys. Rew. 25. 887. 1902

$$\text{d'où } A = 18,3 \times 10^{-6}$$

$$A = 17,6 \times 10^{-6}$$

Les déterminations expérimentales ne concordent pas bien : à 20° Voigt (2) donne $A = 17,04 \times 10^{-6}$ à 40° Fizeau (3) donnait $a = 19,2 \times 10^{-6}$ ces 2 valeurs encadrent les valeurs données ci-dessus en restant très voisines.

Entre -191° et + Henning (4) donne $A \text{ moyen} = 17,04 \times 10^{-6}$; le théorème de la moyenne nous donne une valeur de $A \text{ moyen}$ entre T_1^K et T_0^K donné par

$$mg = \frac{1,01 \times 10^{12}}{Mv \times Vm^2 (T_1 - T_0)} \left[\frac{1}{e \frac{NhV}{RP_1} - 1} - \frac{1}{C \frac{NhV}{R P_0} - 1} \right]$$

qui dans ce cas donne $\text{moyen} = 16,5 \times 10^{-6}$

La concordance est satisfaisante.

Aux hautes températures, nous avons les déterminations très différentes de Holborn et Day (1) $\text{moyen entre } 0 \text{ et } 835^\circ = 18,27 \times 10^{-6}$ et de Le Chatelier (2) qui donne Δ cubique $\text{moyen entre } 0 \text{ et } 1000^\circ = 116,6 \times 10^{-6}$ c'est à dire une dilatation linéaire énorme voisine de 39×10^{-6} Avec $V = 4,6 \times 10^{12}$ et l'expression (29) on trouve :

$$\Delta \begin{matrix} 815 \\ 0 \end{matrix} = 19,0 \times 10^{-6}$$

$$\Delta \begin{matrix} 1000 \\ 0 \end{matrix} = 20,1 \times 10^{-6}$$

Le chiffre de Holborn et Day paraît donc le plus vraisemblable (1) Holborn et Day cités par Handbook of Chemistry Hodgmann p. 1270 (2) Le Chatelier C.R. 168 - 1806 - 1889

OR $M = 197$ $V_m = 9,9$

(29) donne $V = 4,1 \times 10^{12}$ $E(V) = 49,1 \times 10^{-4}$

et l'on a $\Delta = 13,2 \times 10^{-6}$

Lindemann donne $V = 3,7 \times 10^{12}$ $E(V) = 54,5 \times 10^{-4}$
 $= 16,0 \times 10^{-6}$

La dilatation de l'Or a fait l'objet de nombreuses mesures concordantes qui se rapprochent toutes du nombre donné par Fizeau (3) $= 14,5 \times 10^{-6}$ (Valeur moyenne entre 0 et 100°) ce nombre est très voisin des valeurs déterminées plus haut à 27°.

Aux basses températures, nous pouvons comparer les valeurs données par (54) avec quelques unes fournies par Eber (4) ($= 4 \times 10^{12}$)

T	(Eber)	(donnée par 29)
- 225°	8,0	3,4
- 200°	10,0	7,5
- 150°	12,4	11,0
- 50°	13,5	12,9
+ 100°	14,3	13,3

Les résultats sont satisfaisants, sauf aux très basses températures ou la loi d'Einstein, on le sait ne représente plus, le contenu d'énergie du solide.

(3) Fizeau C.R. 68 1125 1869

(4) Eber J. Physic. 47. 712. 1928

Platine : $M = 195$ $V_m = 9,2$

La théorie de la compressibilité, en prenant $X = 0,36 \times 10^{12}$
donné pour le métal en fil donné : $V = 5 \times 10^{12}$ donc :

$$E(V) : 39,4 \times 10^{-4}$$

$$\text{et (54) donne alors : } A = 9,3 \times 10^{-6}$$

La formule de Lindemann donne $V = 4,7 \times 10^{12}$, il correspond

$$E(V) = 42,3 \times 10^{-4} \quad \text{et } A = 12,6 \times 10^{-6}$$

Le chiffre expérimental est $8,9 \times 10^{-6}$ voisin du premier
résultat obtenu 5,9 (1) Kemerling Cnes (4) donne aussi $L = L_0$

$$(1 + 9,053 \times 10^{-6} + 4,94 \times 10^{-4} t^{27^\circ}) \text{ qui a/donne } A = 9,2 \times 10^{-6}$$

Palladium $M = 106,7$ $V_m = 8,7$

(29) donne $V : 5,6 \times 10^{12}$ d'où il vient $E(V) = 36 \times 10^{-4}$

$$\text{et } A = 14,3 \times 10^{-6}$$

Avec la valeur $V = 6,1 \times 10^{12}$ donnée par Lindemann $E(V) = 31,5$
 $\times 10^{-4}$ et $A = 11,5 \times 10^{-6}$

Tizeau (2) donne A (moyen entre C et 100°) $\times 11,76 \times 10^{-6}$

Plomb $M = 207,2$ $V_m = 18,2$

(29) donne $V = 2,2 \times 10^{12}$ $E(V) = 93,3 \times 10^{-4}$

$$\text{et (54) donne } A = 37 \times 10^{-6}$$

La lère valeur est très voisines du chiffre expérimental

(1) Fizeau C.R. 68.1125.1869

(2) id id

(3) id id

(4) Kemerling Cnes Proc. Oms. Acad 9 199 1906

(5) Mathiersen Ann. Phys. Chem. 140. 1865

(6) Hidnert et Sweeny Phys. Rev. 35. 296. 1930

$29,4 \times 10^{-6}$ à 40° (Tizeau (3) $29,4 \times 10^{-6}$ entre 0 et 100° (Mathiesen (5)).

Entre 20° et 300° Hidnert et Swerney (3) ont trouvés
 $\underline{A}$ moyen = $31,2 \times 10^{-6}$ (52) donne (avec $V = 2,2 \times 10^{12}$)
entre ces températures A moyenne = $31,5 \times 10^{-6}$

Iridium $M \approx 193$ $V_m = 8,50$

les 2 formules donnent le même résultat :

$$V \times 5,7 \times 10^{12}$$

$$\text{d'où } E(V) = 33,9 \times 10^{-4} \text{ et } A = 7,4 \times 10^{-6}$$

Benoist (1) entre 0 et 80° indique $6,36 \times 10^{-6}$

Tizeau (2) indique 7×10^{-6}

Rhodium $M = 103$ $V_m = 2,5$

La compressibilité de ce métal ne paraît pas avoir
été étudié ; la formule de Lindemann donne :

$$V = 7 \times 10^{12} \quad (\text{avec } T_g = 2240^\circ \text{K})$$

$$\text{d'où } E(V) = 26 \times 10^{-4}$$

$$\text{et } A = 8,6 \times 10^{-6}$$

Fizeau (3) a trouvé $8,5 \times 10^{-6}$

Indium $M = 114,8$ $V_m = 15,4$

Ce métal quoique quadratique, se rapproche beaucoup
du système cubique ; sa compressibilité n'a pas encore été
étudié à notre connaissance la formule de Lindemann lui donne

$$V = 2,5 \times 10^{12}$$

$$d'Ou E(V) = 83 \times 10^{-4}$$

$$\text{et } A = 47,6 \times 10^{-6}$$

C'est là un chiffre très élevé qui se rapproche de celui des métaux alcalins ; la seule mesure effectuée est, croyons nous, celle de Fizeau (4) qui donne $= 45,9 \times 10^{-6}$

Voici un tableau représentant les résultats obtenus à 27° sur les métaux appartenant au système cubique (Les chiffres doivent être multipliés par 10^6)

	A exp.	A trouvé			A exp.	A trouvé	
		1°	2°			(1)	(2)
Tu	4,44	4,5	5,6	Cu	17	18,9	15,7
Mo	5,10	6,4	6,4	Al	23 à 25,5	29,7	20,4
a	6,6 à 8,1	6,7	6,7	Ni	12,5	17,9	13,9
Cr	8	-	8,5	Ag	17 à 19	18,3	17,6
Fer	12,1	11	10,5	Au	14	13,2	16,0
Li	56	100	41	Pt	8,9	9,3	12,6
Na	72	95	59	Pb	29,2	29,9	37
K	33	128	67	Ir	6,4	7,4	7,4
Rb	83	123	61	Rh	8,5	-	8,6
Cs	96	120	74	In	45,9	-	47,6
				Pd	11,76	14,6	11,5

(2) Fizeau C.R. 68.1125. 1869

(3) - id id

(4) - id id

Les colonnes 1 et 2 indiquent les résultats trouvés en employant les valeurs de V tirées soit de la compressibilité soit de la formule de Lindemann.

Il semble donc que, malgré sa simplicité, notre théorie constitue un progrès certain dans l'étude des phénomènes thermique des éléments.

La fusion d'un corps solide est un phénomène extrêmement banal et qui pourtant n'a pas encore reçu d'explication absolument satisfaisante. Dans un espace de température extrêmement petit, un solide s'effondre et subit une transformation qu'on compare volontiers à une "catastrophe" étant donné l'architecture ordonnée qu'ont les solides dans l'état cristallisé ; cette "catastrophe" si soudaine n'est pas d'ailleurs complète ; les rayons X où l'étude de la propagation des ultra-sons dans les liquides ont montré que ceux-ci ne représentent pas un état de désordre complet ; ils semblent contenir quelque chose qui ressemble à ce qu'était le solide et on peut les considérer comme un entassement, de micro-cristaux capables de jouer "les uns sur les autres", on peut comparer à de petits amas solides séparés par une "huile" leur assurant la liberté de leur mouvement propre.

Le mécanisme de la "catastrophe" a fait l'objet de travaux et d'hypothèses dont nous rappellerons les principaux : pour Lindemann (1) les solides fondent quand leurs atomes s'approchent en moyenne à la moitié de leur distance ; pour M. BRILLOIN, il y a à la température de fusion annulation des coefficients de frottement interne ; pour

Rosenhain (3) la fusion se produit quand la dilatation du réseau cristallin atteint un maximum qu'elle ne peut dépasser, pour Maas (4) cette température de fusion mesure une différence entre les molécules profondes d'un solide et ses molécules superficielles orientées, pour Honda (5) il y a fusion quand la rotation des molécules devient contenue, pour Ramanathan (6) et Born (7) la fusion correspond au relâchement des liaisons entre atomes BRAWBECH (8) fait jouer un rôle capital aux vibrations d'ions alternatifs et négatifs, Forrer (9) retrouve des températures de fusion à l'aide d'une théorie basée sur les contacts d'anneaux électroniques : Tarchich (10) applique au problème de la fusion la théorie de Debye, celle des réseaux de Born et la statistique de Fermi. Hill (11) emploie une certaine fonction des forces intermoléculaires pour expliquer les changements dans les énergies potentielles et cinétiques au moment de la fusion ; pour Frenkel (12) les particules des solides et des liquides ont des mouvements oscillatoires, mais pour les liquides la position d'équilibre varie dans le temps ; la régularité caractéristique du mouvement des particules solides s'annulerait au point de fusion ; en supposant également des particules du liquide animées d'un mouvement vibratoire de fréquence peu différente de celle des particules des solides, M. DARMOIS calcule l'entropie de fusion (13).

- | | |
|----------------|---|
| (1) Lindemann | Phys. Zeitch 11. 1910. 609 |
| (2) Brillouin | (Journ. Physique et Radium 1920) |
| (3) Rosenhain | (Nat 112 - 1923 4.832) |
| (4) Maas | (Journ. Franklin Inst. 198 (1924) p. 145) |
| (5) Honda | (Phil. Mag. 5. 1 913 189) |
| (6) Ramanathan | Proc. Indian Ars. 9 -; 1925 - 109) |
| (7) Born | (Zts f Phys. 41 - 1927 318) |
| (8) Brawbech | Zts f Phys. 38 - 1926 549) |

D'autres auteurs ont essayé de relier la température de fusion à d'autres propriétés du corps, ces travaux ont mis en évidence quelques règles intéressantes dont la plus ancienne est la règle de PICTET, pour tous ces corps simples, le produit du coefficient de dilatation thermique par le point de fusion est constant ; règle qu'on a essayé de perfectionner en considérant par exemple le coefficient de dilatation à une température voisine de la fusion ou la dilatation totale depuis le zéro absolu jusqu'au point de fusion, ou bien en introduisant dans la formule le volume atomique suivant l'expression de STURM $TgV_{m3}^{\frac{1}{3}} = Cte$. Cette règle de PICTET a été retrouvée par plusieurs auteurs. (par ex. TARATOW)(14) et par nous-même comme conséquence de notre théorie de la dilatation (p. 45) ; la température de fusion a été aussi reliée à la dureté du corps en particulier par SAUNDERS (15) ou par ITO (16), à la conductibilité électrique par BRONIEWSKI (17) ; toutes les expressions ainsi obtenues manquent de base rationnelle ; d'autres tout aussi empiriques essayant de relier Tg au nombre atomique par

(9) FOUER: J. de Phys et le Radium, Janvier 1954 Février, Mai 1954
Février et Décembre 1935. Janvier et Novembre 1936
Février et Mars 1937 Avril 1937 Juil. et Sept. 1937
Octobra 1938.

(10) TARCHICH: J. Physic. 1936 - 99 - 259

(11) HILL : Phys. J. Soviet Union 1935 - 8 - 401

(12) FRENKEL : Trans. Far. Soc. 1937 - 33 - 58.

(13) M. D'ARMOIS : L'Etat liquide de la matière (Albin-Michel)

(14) TARASSOW: J. Soc. Phys. Chel. Leningrad 6 - 1925 - 430.

(15) SAUNDERS : Nat 106 - 1920 - 334.

(16) ITO : Sc. Tep. Tokoku. Imp. Univ. 12.137.1923.

(17) BRONIEWSKI : J. Chimie Physique 4 - 285 - 1906

et 5 - 65 - 1907.

exemple celle d'ONO (18) comportent des constantes ajustables, ce qui lui enlève quelque peu d'intérêt.

Tous ces travaux et ces hypothèses, sinon incompatibles du moins bien disparates rappelées plus haut montrent bien la difficulté du problème et combien on est loin de sa solution complète.

La célèbre formule de Lindemann présente cependant une mention toute particulière, nous avons rappelé que cet auteur l'obtient en considérant qu'à la fusion, l'amplitude de l'oscillation atomique est de l'ordre de la distance moyenne de deux atomes voisins et que les résultats, c'est-à-dire la fréquence vibratoire, supposée unique de l'atome, étaient systématiquement trop petits, quoique proportionnels aux valeurs données par les différentes méthodes ; pour obtenir ces valeurs, il fallait multiplier par 16 la constante de l'expression $V = \frac{1,7 \times 10^{11}}{V_M V_m^{\frac{2}{3}}} \frac{V T f}{V_m^{\frac{2}{3}}}$: il y a là une singularité qui n'a pas encore été expliquée et on ne peut considérer comme complète une théorie de la fusion qui ne la justifie point ; c'est en essayant cette justification que nous avons été amenés à proposer la théorie suivante, qui n'est aucunement nouvelle dans son principe, mais que nous avons suivie jusqu'à des applications numériques.

Nous pensons que la fusion se produit quand tout ou partie des particules présentes peuvent se glisser les unes entre les autres, comme des "vers de terre" suivant l'expression de PERRIN, dans les solides, chaque particule exécute des oscillations à

à l'intérieur d'une cage formée par ses voisins immédiats ; à la fusion; ces "cages" ou une partie d'entre elles s'ouvrent livrant passage à la particule, mais ce passage n'est pas l'essentiel de la fusion, il n'explique pas son caractère "catastrophique"; plus important est l'état des particules constituant la "cage". Cet état est défini, en l'état solide, par la proximité des particules voisines et le genre de liaisons qu'elles ont entre elles ; lorsque la "cage" se trouve vidée, elle s'effondre, à leur tour peut être, ces particules en troublant les liaisons des particules voisines peuvent les entraîner et ainsi de suite ; c'est cet effondrement du corps solide qui constitue la fusion, dans cette hypothèse une seule particule quittant sa "cage" en entraîne un nombre plus ou moins grand hors de leur position habituelle, le phénomène ne se trouve limité que lorsqu'une particule, ainsi dérangée, n'est plus capable de triompher des forces de rappel qui sollicitent les particules voisines vers leur position d'équilibre habituelle. Si cette hypothèse est justifiée, il suffira d'une petite proposition d'atomes capables de s'écarter assez de leur position d'équilibre pour livrer passage à un autre atome pour provoquer la fusion, il est aisé de montrer alors que l'on peut expliquer la formule de Lindemann avec un coefficient acceptable, nous le ferons dans un instant, auparavant en effet on rencontre une grande difficulté d'application de l'hypothèse précédente dans

chaque cas particulier.

Considérons par exemple un métal appartenant au système C.C. chaque particule est dans une "cage" formée par ses huit voisins l'état de désordre partiel ne peut s'opérer que si elle quitte cette cage; il est nécessaire pour cela que 4 des particules voisines au moins s'écartent assez pour lui laisser passage, celui-ci sera le plus facile quand ces 4 particules seront toutes amenées au hasard de leur mouvement, sur les diagonales Dg et CH à une distance af (amplitude de fusion) telle que $\alpha\sqrt{2} + 2af = \alpha\sqrt{3}$

$$\text{ou } af = \frac{2(\sqrt{3} - \sqrt{2})}{2} = 0,159\alpha \text{ (figure 1 page 43 bis)}$$

α = arête du cube élémentaire

D = diamètre atomique

Les particules capables d'une telle élongation sont celles a quantas, Ψ étant un nombre entier tel que :

$$af = 0,159 = \sqrt{\frac{\Psi N_h}{2^{2MV}}} \quad (56)$$

Leur proportion sera :

$$\frac{1}{e^{\frac{\Psi N_h V}{RT f}}} = \frac{1}{e^{\frac{0,159^2 \alpha^2 \times 2 \pi^2 MV}{RT f}}}$$

En faisant $\alpha = \left(\frac{2Vm}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ et donnant à V la formule tirée de Lindemann, on trouve que cette proportion est la même pour tous les métaux C.C. et qu'elle est très faible : $\frac{1}{e^{12}} = \frac{1}{250.000}$ environ, il paraît déraisonnable d'attribuer la fusion de toute une masse à une si faible proportion d'atomes à forte énergie.

Nous avons pensé un instant qu'en adoptant le mécanisme de la fusion vu plus haut, on pourrait l'attribuer à l'évasion spontanée de la particule prisonnière, celle-ci serait assez riche d'énergie pour écarter "de force" ses voisines, mais nous avons abandonné cette idée car là encore, nous avons trouvé une proportion infime de particules susceptibles de posséder cette énergie.

Il est vrai que, dans le cas des métaux, on peut supposer que ce qui "coule" est non pas l'atome, mais l'ion beaucoup plus petit, la théorie de la viscosité d'Eyring semble bien le démontrer, il y a là une solution simple semble-t-il de réduire la difficulté qui nous embarrasse, nous y avons cependant renoncé, le diamètre de l'atome semble bien en effet une réalité et les valeurs que l'on leur trouve avec l'emploi des rayons X sont telles qu'on peut retrouver la grandeur du cristal élémentaire d'un corps composé connaissant le diamètre des atomes composants d'autres phénomènes (diffraction électronique...) confirment des valeurs, il faut donc admettre que l'atome a une réalité individuelle au sein du solide, on peut d'ailleurs admettre que pendant le passage, c'est à dire quand il sera dans le champ intense des atomes voisins avec lequel il sera au "contact" il perdra facilement ses électrons de valence et que c'est bien l'ion qui "sortira de la cage" mais c'est bien l'atome qui y est enfermé et dont nous devons expliquer la sortie ; d'ailleurs dans les corps non électrolytes, nous ne pouvons plus parler

d'ions et le phénomène de fusion se produit chez eux avec les mêmes caractères que chez les métaux.

Nous pensons être arrivé à surmonter cette difficulté en évitant le faux fuyant des ions, mais en introduisant un léger changement dans la quantification des énergies atomiques dans un solide, au lieu de les considérer comme des multiples entiers de $h\nu$, nous les considérerons comme des multiples entiers de $3h\nu$; la quantification en nombres entiers de Cu convient parfaitement à un oscillateur linéaire suivant la règle de Sommerfeld ; mais convient-elle aussi bien à un oscillateur spatial dont le vrai mouvement est plus compliqué et se projette sur 3 plans rectangulaires en fonctions harmoniques ? Ceci est discutable puisque ceci revient à quantifier le mouvement d'une projection d'un point fictif, au lieu de sommer comme Einstein le fait les énergies atomiques, ce qui donne environ $2R$ et de "tripler cette valeur pour tenir compte des 3 degrés de liberté", nous croyons pouvoir dire qu'un oscillateur a 3,6,9-- quantum ce qui revient au même point de vue formel, mais de qui nous permet de penser que l'amplitude l'atome au lieu d'être régi par l'expression $a = \sqrt{\frac{nNh}{2\lambda^3 M \nu}}$ peut être quelquefois par $a = \sqrt{\frac{3Nhn}{2\lambda^3 M \nu}}$ si par ex. sous l'action d'un champ, le mouvement de l'atome devient linéaire et qu'il ne subisse aucun choc pendant de temps, cette expression sera valable, même d'ailleurs si elle correspond à un état instable du mouvement atomique ; l'atome prisonnier en profitera pour s'évader.

Le calcul fait plus haut donne alors, avec cette nouvelle expression de a , la proportion $\frac{1}{e_{4,2}} = \frac{1}{65}$ environ, proportion vraisemblable et notons-le, approximative étant donnée l'incertitude sur la valeur exacte de la fréquence $\checkmark$.

Représentons-nous alors un cube centré, la fuite de l'atome central provoque l'écroulement de 8 atomes des sommets, ceux-ci ont pour voisins extérieurs immédiats, nous appelons voisins immédiats tout atome situé à $\frac{2}{2}$, 26 atomes distincts, si la perturbation s'arrête là, nous croyons que l'effet de 26 atomes restés "sains" contrebalancera l'action de 4 atomes dotés d'un rôle spécial; inversement, la présence de ces 4 atomes sur 26, c'est-à-dire en proportion 1/7 suffit à amener la fusion, mais rien n'indique que l'onde de destruction s'amortit aussi vite, si elle se répercute en diminuant d'intensité d'ailleurs aux 26 cubes voisins du premier en s'arrêtant à ceux-ci les 98 atomes voisins suffisent à arrêter le mouvement de destruction, si l'onde continue son chemin et provoque l'effondrement de 25,49 -- cubes élémentaires, on voit qu'elle peut être arrêtée par la présence de 218--586 atomes "sains", il n'est pas besoin d'aller plus loin, en supposant que l'onde "détruit" 2 rangs de mailles élémentaires en moyenne autour de chaque maille primitive, on trouve que la présence de 218 atomes continuant à vibrer comme il font dans le solide, suffit à limiter la "fusion" d'une seule maille, inversement, si en moyenne, 4 atomes au moins sur $218 + 4 = 222$ c'est à dire 1/55 se trouvent en un moment donné dans le solide avec les Ψ quantas exigés pour le libre passage d'un atome voisin, le solide fondra :
Revenons alors à la formule de Lindemann :

$$V = \frac{1,7 \times 10^{11}}{V_M} \frac{\sqrt{T f}}{V_m \frac{1}{3}}$$

Admettons cette proportion
$$\frac{1}{e \frac{34 \pi N h V}{R T f}} = \frac{1}{55} \quad (60)$$

d'où l'on tire $3 N h V = 4 R T f$

et par suite $3 \times 0,15 \alpha^2 \times 2 \pi^2 M V^2 = 4 R T f$

avec $\alpha = \left(\frac{2 V_m}{N} \right)^{\frac{1}{3}}$, on trouve : $V = \frac{2,96 \times 10^{12}}{M \times V_m \frac{1}{3}} \frac{V T f}{1} \quad (61)$

Notons qu'il paraît difficile d'expliquer autrement la singularité de l'expression de Lindemann, si l'on admet avec cet auteur que tous les atomes d'un solide participent à sa fusion on est conduit à une constante erronée, qu'on ne peut rectifier qu'en imaginant que les atomes à T_g s'approchent non pas à une distance comparable à leur diamètre, mais à une faible proportion, 6% de celui-ci ; mais qui pourrait aussi limiter l'amplitude de leur vibration à cette valeur, la même pour tous les atomes et même si cela était, pourquoi se produirait la fusion à ce moment ? Il apparaît bien plus simple d'attribuer celle-ci à une portion constante des atomes en présence ; même si on rejette le mécanisme même que nous proposons plus haut, ceci nous semble acquis et correspond à un principe que nous nous attendions à retrouver. La fusion est un phénomène physique, la nature même de l'atome n'intervient pas, la disposition relative de ces atomes seule à de l'importance ; il apparaît logique que des métaux appartenant au système C.C. et qui sont, quant à leur architecture interne, semblables géométriquement,

fondent, quel que soit le mécanisme réel de cette fusion quand quand la même proportion d'agents susceptibles de la causer se trouve présent.

Voyons maintenant le cas des métaux du système C.F.C. Le passage le plus facile d'un atome entre ses voisins n'est pas le passage d'une particule telle que E entre D et C, mais bien le passage de cette particule dans le rectangle B, C, F, et G et ceci sera le plus facile quand ces particules s'éloigneront dans le sens et à l'extérieur de ce rectangle toutes à la fois. Un calcul immédiat donne alors l'amplitude de fusion au moment du "contact" on trouve : (voir figure 2 page 85)

$$\Delta af = \frac{\alpha}{2} (\sqrt{2} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}}) = 0,095\alpha \quad (62)$$

On voit que la "catastrophe" est beaucoup plus réduite, que dans le cas du système précédent et qu'il suffit d'un nombre beaucoup plus réduit d'atomes "normaux" pour la localiser ; on trouve aisément que 33 atomes de ce genre suffisant pour cela si toutefois la perturbation se réduit au groupe de cubes en contact immédiat avec les faces du cube primitif, ceci paraît être le fait prenons en effet cette proportion $\frac{4}{33 + 4}$ comme valeur de $\frac{1}{e^{\frac{3\psi NhV}{RTf}}}$

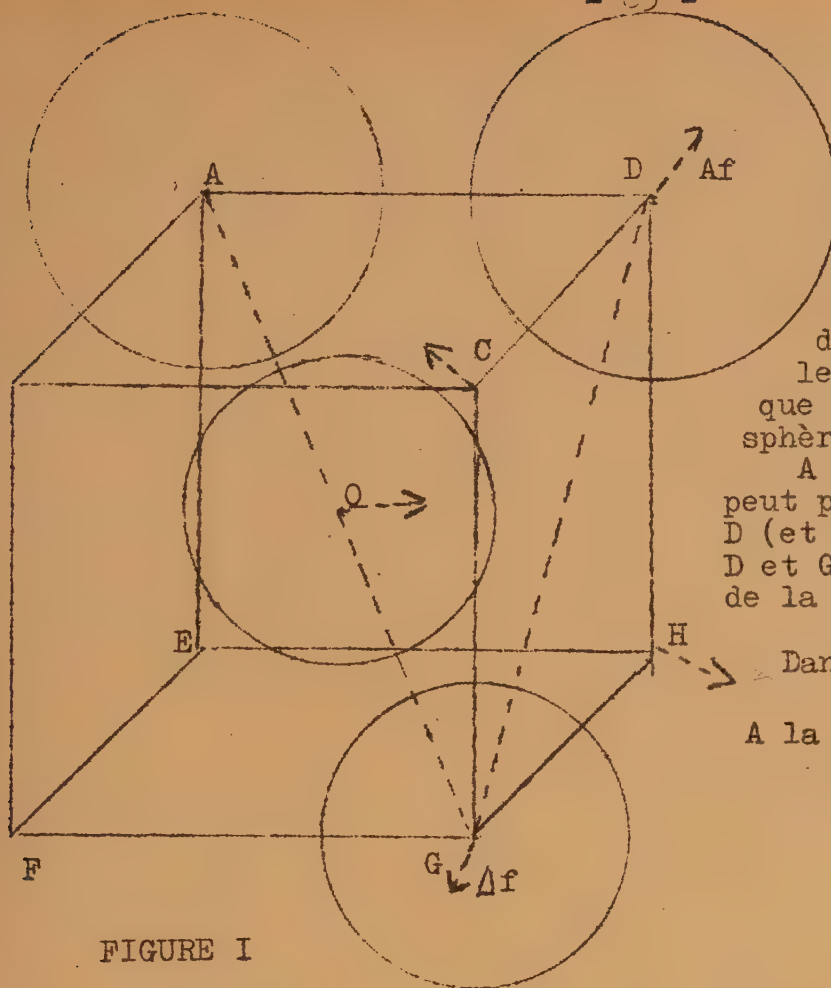
on trouve : $3\psi NhV = 2,22 RTf$

et par suite $\frac{3 \times 0,095\alpha^2}{2} \times 2\pi^2 MV^2 = 2,22 RTf$

d'où l'on tire avec $\alpha = (\frac{4Vm}{N})^{\frac{1}{3}}$

$$V = \frac{2,92 \times 10^{12} RTf}{M^{\frac{1}{2}} Vm^{\frac{1}{3}}} \quad (63)$$

Maille du cube centré

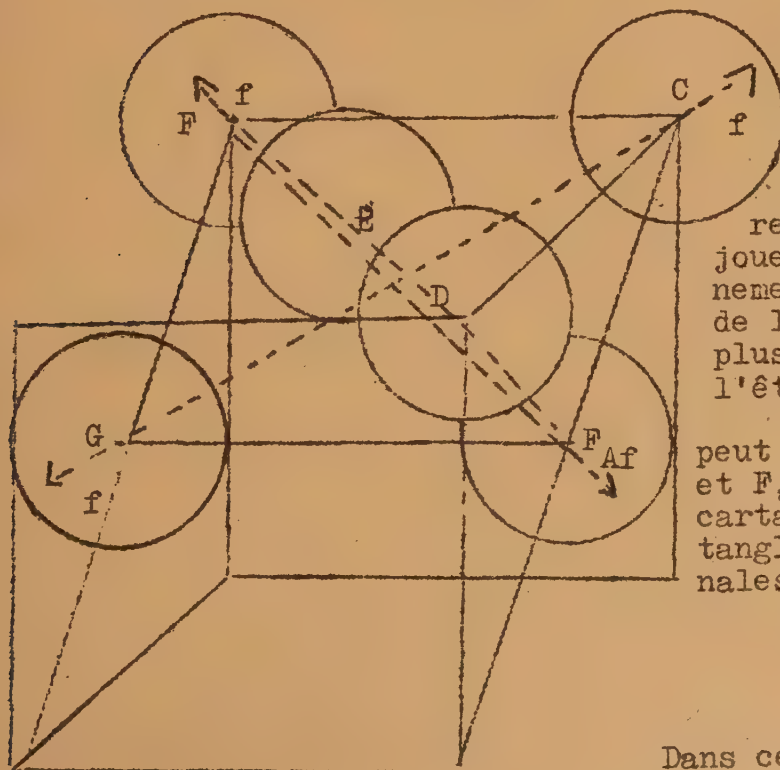


Les sphères d'action atomique ont leurs centres aux sommets A,B,C,D,E,F,G,H et au point O. Elles sont représentées un peu plus petites qu'elles devraient l'être en réalité. les sphères A,O,G sont presque au "contact", de même les sphères D,O,F (non figurées). A la fusion, la sphère O peut passer librement entre G et D (et entre C et U non figurées) D et G s'éloignent dans le sens de la diagonale DG (de même G et H)

Dans ce système, on a $2d = AC = \alpha \sqrt{3}$

A la fusion $GD + 2f = 2d$.

FIGURE I



Maille du cube à faces centrées.

Les sphères d'action atomiques ont pour centre les sommets du cube et les centres des faces, sont seules représentées les sphères qui jouent un rôle dans le raisonnement et pour la commodité de la représentation beaucoup plus petites qu'elles devraient l'être.

A la fusion la sphère E peut passer librement entre B et F, G et D ; ces sphères s'écartant, à l'extérieur du rectangle dans le sens des diagonales BE et CE, on a aussitôt

$$\Delta f = \frac{\alpha}{2} (\sqrt{2} - \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}})$$

Dans ce système, on a : $2d = BD = \alpha \sqrt{2}$

FIGURE 2

Là encore, nous retrouvons la formule de Lindemann avec un coefficient admissible et la constante de la proportion des atomes causant la fusion.

Nous avons cherché également à généraliser notre hypothèse aux composés binaires; type ClNa .

Là encore, nous ne recourrons pas à l'artifice des ions, quoique cela paraisse plus admissible, pour ce type de corps que pour les corps simples, les mailles cubiques de ces composés ayant une dimension qu'on retrouve à peu près exactement en faisant la somme des rayons des deux atomes constituants, de sorte que les atomes dans ces sels ne semblent pas avoir perdu toute individualité. C'est donc l'atome de métal ou d'halogène, ou les deux à la fois que nous verrons passer entre leurs voisins, il est d'ailleurs possible que l'atome ionisé tant qu'il vibre autour de sa position d'équilibre gagne ou perde un électron pendant la sortie de la "cage" et devienne un ion.

Les composés type ClNa appartiennent d'ordinaire au système C.F.C., mais avec une particule au milieu de la maille, de sorte que l'on peut les considérer comme appartenant au système du cube simple, chaque cube élémentaire porte alternativement un atome, ou ion halogène et un atome ou ion métal. Leur chaleur spécifique est voisine de $6R = 12$ calories, et à ce point de vue, on peut les considérer comme un simple mélange d'halogène et de métal, en poids égaux à la masse totale de sel, de sorte qu'on peut leur appliquer la quantification de Planck. Einstein en attri-

buant aux particules d'halogène ou de métal une unique fréquence vibratoire V .

Dans ce cas, cette fréquence peut être révélée par la fréquence de Rayons restants, dans l'infra-rouge, assez nets pour qu'on puisse employer ces sels à la production de rayonnement infra-rouges à grande longueur d'onde, cette fréquence a pu être rapprochée d'autres propriétés des sels, de ses coefficients d'élasticité par Bornes-Brattein & Setz ou de leur compressibilité (Bornet-Brody (2) l'effet Raman permet aussi de les retrouver la différence entre la fréquence excitative et les fréquence des raies émises étant en général des fréquences principales du cristal ; enfin Lindemann a généralisé sa formule empirique en partie et donne :

$$V = \frac{2,75 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}}}{M^{\frac{1}{2}} V_m^{\frac{1}{3}}} \quad (34)$$

M étant une masse réduite $M = \frac{2M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ M_1 =masse atomique de l'anion
 M_2 = - - du cation

le coefficient numérique étant ajusté pour retrouver la fréquence $4,8 \times 10^{-1}$ des rayons restants de ClNa.

Comment peut se produire la fusion dans ces sels? D'après le schéma, on voit aisément que le passage le plus facile est celui d'une particule telle que A dans le triangle D,H,D; en (Fig. 3 page 89).

- (1) Barnes-Brattain et Setz Phys. Rew. 48.1935.582
 (2) Born et Brody : Zeitsch f . Phys.1922.287.

appelant r et R les rayons des particules et tenant compte que $r + R = a$ = arête du cube, on trouve immédiatement quand les particules B.D.H. ont leur élongation dans le sens des médianes et à l'extérieur du triangle B D H, toutes à la fois que l'amplitude de leur vibration $a_f = a \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\right) = 0,185 a$.

quelle que soit leur nature, anion ou cation.

La perturbation de la maille est assez faible, le passage d'une particule ne l'affecte pas même en entier, la fusion sera évitée dans toute la masse si les particules extérieures des 8 cubes adjacents à l'atome de fusion conservent leur rôle normal. Ces particules sont au nombre de 12, la proportion des atomes de fusion sera donc $1/4$ à moins bien entendu que l'onde de destruction n'atteigne une ou plusieurs rangées de cube élémentaires ; d'ailleurs, les atomes halogènes comme les atomes métal interviendront dans cette proportion, ψ et ψ' , étant des nombres entiers, tel que les atomes de métal à ψ quantas et ceux d'halogènes à ψ' quantas aient l'amplitude de fusion $a_f = 0,185 a$; on aura alors pour les proportions de chacun d'eux

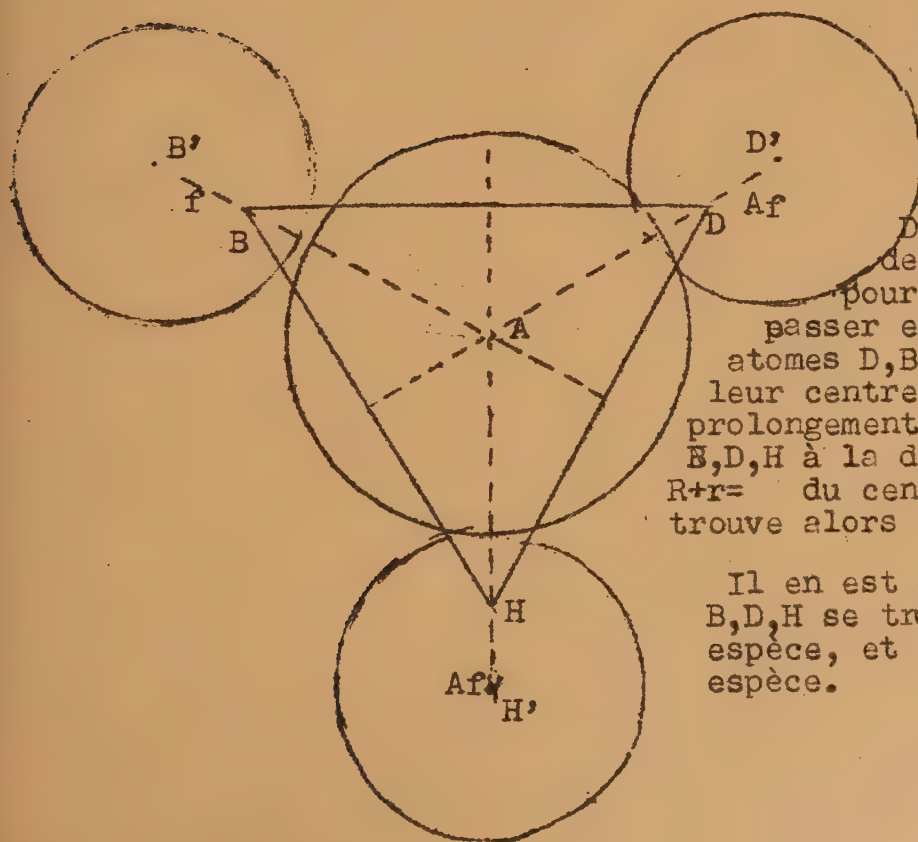
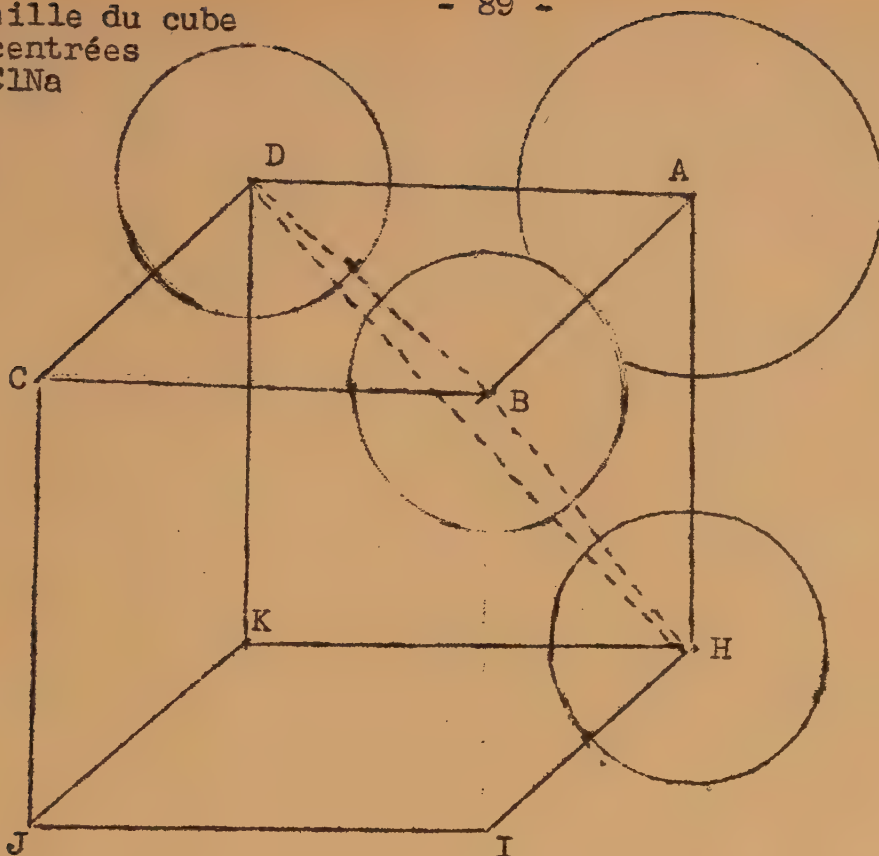
$$e^{\frac{1}{\psi \frac{NhV}{RTf}}} + e^{\frac{1}{\psi' \frac{NhV}{RTf}}} = \frac{1}{4} \quad (66)$$

de sorte qu'en définitive l'équation de fusion sera

$$e^{\frac{1}{\psi \frac{NhV}{RTf}}} + e^{\frac{1}{\psi' \frac{NhV}{RTf}}} = \frac{1}{4} \quad (67)$$

Demie maille du cube
faces centrées
type ClNa

- 89 -



Les sphères atomiques
sont centrées sur les
sommets du cube d'arête
(1/2 maille du cube
élémentaire).

A la fusion, les atomes
D, B, H sont assez éloignés
de leur position moyenne
pour que l'atome puisse
passer entre eux (fig.4); les
atomes D, B, H sont alors tels que
leur centre D', D', H' sont sur le
prolongement des médianes du triangle
B, D, H à la distance $AD' = A'H' = A'B' =$
 $R+r$ du centre du triangle. On
trouve alors

$$f = \left(1 - \frac{2}{3}\right)$$

Il en est de même aux sommets
B, D, H se trouvait une sphère d'autre
espèce, et en A une sphère d'autre
espèce.

comme d'autre part on aura avec M_1 et M_2 masses moléculaires
composantes $2\pi^2 M_1 a_1^2 v^2 = 3\psi_{NhV}$
 $2\pi^2 M_2 a_2^2 v^2 = 3\psi_{NhV}$

il viendra :

$$e \frac{1}{2 M_1 a_1^2 v^2} + \frac{1}{2 M_2 a_2^2 v^2} = \frac{1}{4} \quad (68)$$

En faisant $a_f = 0,185\alpha$, on aura :

$$e \frac{1}{269 \alpha^2 v^2 M_1} + \frac{1}{269 \alpha^2 v^2 M_2} = \frac{1}{4} \quad (69)$$

relation simple où n'intervient que α , arête du cube élémentaire,
calculable ($\alpha = (\frac{V_m}{2N})^{\frac{1}{3}}$; V_m étant le volume moléculaire et T_f
cette relation constitue d'ailleurs un critérium sévère de la
théorie, V étant connu à 2% près peut-être par les rayons res-
tants :

Voici les résultats, appliqués aux 4 halogènes alcalins et
aux chlorure et bromure d'argent, ces six sels ayant fait l'ob-
jet des plus sérieuses études optiques.

	$\mathcal{L} = \left(\frac{V_m}{2N} \right)^{\frac{1}{3}}$	$T_f (K)$	λ observée des rayons restants en	λ calculée en μ d'après (59)	λ calculée d'après Lindemann en μ
ClNa	2,82	1074	52	49	52 (Constante ajustée)
ClK	3,14	1043	63	64	64
BrK	3,29	1013	83	80	79
IK	3,53	935	94	94	94
ClAg	2,78	760	82	79	85
BrAg	2,88	700	112	111	122

Les résultats sont satisfaisants.

Nous pensons donc que la fusion de tous les corps peut s'expliquer par le passage d'une faible proportion de particules : atomes, molécules ou peut être même de portions de molécules ; mais le calcul est impossible sans le cas des composés dès que leur formule se complique quelque peu ; nous ne savons pas encore exactement la dimension de leur molécule et en outre ces corps ont plusieurs fréquences principales correspondantes à des vibrations d'édifices atomiques, plus ou moins compliqués, on ne peut se tenir pour le moment qu'à des considérations qualitatives par exemple si la molécule d'un corps possède la symétrie sphérique, ce corps aura un point de fusion probablement peu élevé la distance moyenne de ces molécules étant alors maximum et les partages plus faciles, dans une série organique : le point de

fusion augmentera avec l'accumulation des CH_2 éloignant cette molécule de la symétrie sphérique.

Cette théorie laisse aussi prévoir que certaines molécules dont deux dimensions au moins sont différentes peuvent présenter une double fusion, à une certaine température l'écart de certaines molécules sera telle qu'elle permettra le passage d'une molécule voisine, entre elles, dans le sens perpendiculaire à sa plus faible dimension, on aura un liquide conservant des propriétés orientées, à une température plus haute, la molécule pourra "dortir", dans un sens correspondant à sa dimension la plus forte un nouvel état liquide, beaucoup plus fluide, se produira alors, le phénomène serait croyons-nous, assez banal puisque un grand nombre de molécules seraient dissymétriques, mais peu de corps vraisemblablement supportent sans décomposition, celle de 2ème fusion, il y a là peut être commencement d'une explication des propriétés des cristaux liquides.

Il est d'ailleurs certain que la fusion est un phénomène qui s'accomplit librement, en entendant par là que la pression extérieure n'exerce sur elle qu'un rôle réduit ; or cette fusion doit en quelque sorte se produire dans le solide, au hasard des répartitions énergétiques, il doit arriver que dans des petits volumes, une fusion discrète s'opère, elle peut être limitée à un nombre très réduit de cellule élémentaires ou en comprendre quelques unes, la proportion de particules "de fusion" n'est pas assez considérable pour entraîner la fusion libre de toute

la masse, mais le solide n'est plus "parfait" il s'y produit des fusions sous pression, la pression interne qui règne dans la maille solide, les propriétés du solide doivent en être quelque peu affectées.

1°) Ces phénomènes de fusions partielles exigent une certaine chaleur de fusion, par suite, les solides posséderont une chaleur spécifique supplémentaire au dessus de $3R$.

2°) Le passage du solide au liquide se faisant avec augmentation de volume, ou tout autre, basée sur l'homogénéité du solide lui donnerait.

Nous ne pensons pas cependant qu'on puisse expliquer ainsi l'augmentation constatée en effet de C_v au dessus de $3R$ à partir d'une certaine température, quoi qu'il soit bien difficile de calculer à priori la chaleur de fusion d'un élément sous une pression élevée, il nous a semblé que l'effet, tout en étant réel, du désordre partiel existant dans le solide est trop petit pour correspondre à la réalité ; nous pensons que ceci exige cependant de nouvelles recherches.

3°) La compressibilité du solide sera profondément altérée, spécialement chez les métaux appartenant au groupe C.C. où nous avons vu que le désordre naissant dans une cellule élémentaire la détruisait toute entière et affectait profondément un grand nombre de cellules voisines, cette altération croît très vite avec la température et devient très importante près du point de fusion ; pour les métaux alcalins qui appartiennent à ce système

et qui sont, à la température ordinaire très voisins de ce point nous avons en effet trouvé des écarts notables entre les valeurs expérimentales et les valeurs données par notre théorie (1) alors que ces écarts étaient minimes pour tous les autres métaux.

4°) La dureté du corps est également altérée et pour la même raison, spécialement chez les métaux C.C. la dureté est une propriété des corps incomplètement expliquée encore, mais il est certain qu'elle est en rapport avec la fréquence caractéristique, il suffit d'écrire la liste de ces fréquences par ordre décroissant et la liste des métaux également par ordre de dureté décroissante pour constater qu'elles sont presque exactement parallèles, peut être la dureté mesure telle la cohésion du réseau elle-même en rapport avec la quantité
$$\varphi = \frac{4 \pi^2 m v^2 a^2}{N \chi^2}$$
 dont nous nous sommes servis dans l'étude de la compressibilité mais "la fusion discrète" la diminue certainement et d'autant plus qu'on sera plus près du point de fusion les métaux alcalins qui appartiennent au système C.C. dont la force interne est faible et qui sont près de leur point de fusion sont des métaux mous, le césium pour qui φ est particulièrement faible et qui fond à 27° à la consistance de la cire, à haute température les métaux, surtout ceux du système E.S. doivent leur ressembler, c'est le cas du fer qui devient

(1) page 49 à 51.

pâteuse et se soude à lui-même au rouge blanc et aussi de Mo, Tu, Ta qu'on peut agglomérer à très haute température, propriété usitée pour l'industrie de ces métaux.

5°) Il est probable que la soudure des métaux entre eux, lorsqu'il sont mis en contact étroit provient également du désordre occasionné par la fusion discrète dans chacun d'eux, au moins c'est une hypothèse vraisemblable pour expliquer un fait bien difficile à expliquer autrement, si l'on admet à l'état d'ordre parfait dans les cristaux.

Notre hypothèse suggère-t-elle l'idée d'un "modèle" nouveau pour les liquides, nous ne le pensons pas, mais elle permet cependant d'étudier certaines propriétés des liquides que les "modèles" proposés n'ont pas résolu. D'après elle, certains atomes du solide trouvent la "porte ouverte", leur mouvement un peu plus ample que celui des autres atomes a-t-il encore un caractère oscillatoire? Nous ne pouvons répondre à cette question, mais du simple fait que sur une petite distance, leur course est libre les fait ressembler à des particules gazeuses, isolons par la pensée tous les atomes de cette sorte présents dans une certaine masse solide ; nous aurons là une masse assez semblable, au point de vue de la disposition relative des particules constitutives, à un gaz sous forte pression, aussi nous l'appellerons le "gazum" faute d'un terme meilleur, la proportion de ce gazum est fonction directe de l'expression $\frac{1}{e^{\frac{\psi_{NhV}}{RT}}}$; elle augmente rapidement avec T, on peut supposer d'ailleurs qu'une fois la fusion

accomplie, d'autres particules profitent de cet état de désordre pour se servir de la "porte ouverte" de sorte que la proportion pondérale du gazum sera $\frac{K}{e^{\frac{h\nu}{R T}}}$, K étant un nombre probablement voisin de l'unité que nous aurons à calculer ou à éliminer.

Tant qu'aux atomes restants dont la proportion est 1-

1 - $\frac{K}{e^{\frac{h\nu}{R T}}}$, ils restent inclus, en moyenne, dans leur "cage". Leur ensemble constituera une masse analogue au solide lui-même, nous l'appellerons le solidum, sa proportion diminue vite avec la température on peut dire que dans un liquide que l'on chauffe, la fusion continue et nous allons voir que c'est justement ce passage du "solidum" au "gazum" qui régit les propriétés du liquide, plus que les propriétés propres de l'un et de l'autre. Nous précisons d'ailleurs que le "solidum" est analogue au solide, mais pas identique, dans un solide chaque cellule possède une certaine stabilité due à l'action des cellules voisines, une cellule du "solidum" même conservée dans son architecture mais voisine d'atomes appartenant au gazum, dont les distances aux atomes de la cellule sont en moyenne plus grande doit avoir ses dimensions légèrement altérées, cependant les propriétés du solidum, ne doivent pas s'écarter beaucoup dans l'ensemble de celle du solide et en première approximation, nous les confondons.

Enfin, le solidum et le gazum ne sont pas des états permanents, mais des états moyens en équilibre statistique, Cette fa-

gon de concevoir les liquides nous permet de répondre à la question. Est-ce qu'un liquide ressemble plus à un solide qu'à un gaz? près du point de fusion : étant la faible proportion du gaz : à un solide certainement, le liquide se rapproche du gaz et sans doute devient un gaz quand le solidum est complètement disparu.

Pour vérifier toute cette représentation de l'état liquide et notre théorie de la fusion, nous avons essayé de rendre compte de la dilatation thermique des liquides, nous avons choisi cette propriété à cause même de l'ignorance quasi totale où nous sommes encore de l'essence même de ce phénomène ; plus encore que celle des solides, cette dilatation nous est inconnue dans son principe, ses coefficients et leur variation avec T paraissent absolument arbitraires, sans lien avec les autres propriétés du liquide, la connaissance de ces coefficients, nous paraît si peu reliée à ces propriétés et si peu capable de les expliquer que M. DARMOIS dans le dernier livre consacré à l'état liquide (1) n'a pas cru devoir lui consacrer même un chapitre, on ne peut guère s'arrêter aux équations d'état qui, très bonnes pour l'état gazeux, ne s'appliquant que très mal à l'état liquide, d'ailleurs le seraient-elles qu'elles comportent des coefficients ajustables, surtout si on veut les appliquer à un liquide métal fondu par ex. peu volatil et par suite, dont l'état gazeux est presque inconnu.

La dilatation thermique des liquides d'après notre théorie

(1) M. DARMOIS : L'état liquide de la matière (Albin Michel).

comprend 3 termes, la dilatation propre du solidum qu'on peut supposer du même ordre de grandeur que celle du solide, dont très faible; celle du gazum qui n'est sans doute pas beaucoup plus grande et qui si l'on ne s'éloigne pas trop du point de fusion est en proportion très réduite ; l'augmentation de volume due à la transformation solidum-gazum incomparablement plus importante, quand un solide fond son volume s'accroît de 2 à 5% pour les métaux quelquefois 10 à 15% pour les composés organiques, les dilatations du sodium et du gazum sont de l'ordre des millionièmes, aussi nous négligeons les deux premiers effets.

Considérons donc 1cm³ du liquide à sa température de fusion T_f^K : la pression ne variant pas.

Appelons V_{st} le volume qu'occupe le solidum à T° et D_s la densité constante du solidum ; appelons de même V_{gt} le volume du gazum et D_g sa densité constante, enfin soit D_f la densité du liquide à la température de fusion on a :

$$V_{sf} + V_{gf} = 1 \quad (72)$$

$$V_{sf} D_s + V_{gf} D_g = D_f \quad (73)$$

Chauffons le liquide à Δt^K , on aura des nouvelles valeurs V_{st} du solidum et V_{gt} du gazum, si Δ est l'augmentation de volume du cm³ de liquide, on aura :

$$V_s^t + V_g^t = 1 + \Delta \quad (74)$$

$$V_s^t D_s + V_g^t D_g = D_f \quad (75)$$

Les résultats, comme ceux relatifs aux zins sont donc satisfaisants.

MERCURE

Le système cristallin de ce métal, solidifié est rhomboédrique nous ne connaissons donc pas son module de fusion $\frac{\psi N h \nu}{R}$; sa densité, près du point de fusion (234^{K}) a fait l'objet de détermination de Mallet (1) qui donne 14,193 ; à l'état liquide 13,691 ; on peut donc prendre $1 - \frac{D_g}{D_s} = 0,035$ environ:

On trouve aisément que l'expression (6) correspondante est

$$= 0,0345 \left(\frac{e^{\frac{333}{T_p}}}{e^{\frac{333}{T}}} - 1 \right) = 0,0345 \left(\frac{4,17}{e^{\frac{333}{T}}} - 1 \right)$$

La densité du mercure liquide a été étudiée par de nombreux auteurs, les valeurs indiquées coïncident à quelques cent-millième près ; nous utilisons celles données par la table de Landolt.

t	T ^K	$\frac{333}{T}$	$\frac{333}{e^P}$	A calculée	D calculée $D - \frac{13,691}{1 + A}$	D Expérimentale
38,8	234	1,423	4,15	0,0000	13,691	13,691
20	253	1,316	3,68	0,0045	13,628	13,647
0	273	1,220	3,39	0,0077	13,587	13,395
20	293	1,136	3,11	0,0115	13,535	13,546
40	313	1,064	2,89	0,0500	13,489	13,497
60	333	1,000	2,72	0,0180	13,448	13,448
80	353	0,943	2,57	0,0211	13,408	13,400
100	373	0,893	2,44	0,0241	13,368	13,348

(suite du tableau)

t	T ^K	$\frac{333}{T}$	$\frac{333}{P}$	A calculée	D calculée $D = \frac{13,631}{1 +}$	D Expérimentale
150	423	0,787	2,20	0,0305	13,287	13,231
200	473	0,704	2,02	0,0364	13,211	13,112
250	523	0,637	1,89	0,0420	13,138	12,993

Dans l'ensemble, les résultats sont assez satisfaisants, aux températures élevées, les densités calculées sont plus grandes que les densités expérimentales, ceci pouvait être prévu, la dilatation du gazum étant probablement plus négligeable a ces températures.

BROME

ENDOX (1) a trouvé une augmentation de volume à la fusion de 6% ce qui permet de prendre $1 - \frac{D_g}{D_s} = 0,06$

La dilatation du brome a été étudiée par THORPE (2) qui la traduit par une expression en t^3 dont on peut conserver les 3 premiers termes :

$$V_P = V_0 (1 + 0,00106218 t + 0,000001337 t^2)$$

qui donne $V_T - V_0 = \Delta$ à diverses températures

on trouve :

	à 10°	20°	30°	40°	50°
AV=0,0108	0,0220	0,0336	0,0456	0,0577	

(1)Endo : J. Inst. of Métales 1923.

L'expression $\Delta = 0,06 \left(\frac{e^{\frac{1175}{273}}}{e^{\frac{1175}{T}}} - 1 \right)$ donne :

à 10°	20°	30°	40°	50°
AV = 0,0104	0,0220	0,0343	0,0470	0,0567

CORPS COMPOSES

L'hypothèse sur la fusion s'applique, en principe, à ces corps, la fusion se produisant quand une certaine proportion de molécules seront assez écartées pour livrer passage à une autre molécule ; cette proportion sera fournie par les molécules possédant une énergie minimum, variable d'ailleurs pour chaque corps et elle sera $e^{-\frac{M}{T_k}}$ (M étant une constante pour chaque corps). On est donc conduit à essayer pour ces corps, une expression (86) comme pour les corps simples, M. étant une constante ajustable), d'autre part, les propriétés à l'état solide de l'éther liquides tels que l'alcool $\phi\phi$ / sont mal connues et leur point de fusion lui-même quelque peu imprécis, nous ne pouvons donc éviter l'emploi d'une seconde constante ajustable remplaçant $1 - \frac{D_g}{D_s}$.

Dans le raisonnement page (76) qui nous a donné l'expression (86) nous avons considéré la densité du liquide à la température de fusion T_f , si nous nous l'avions pris à une autre température / le raisonnement eut été encore valable, mais on eut trouvé une valeur du module différente, la proportionnalité de ces modules n'eut été aussi nette, mais cet inconvénient disparaît

dans le cas des corps composés, M étant une constante ajustable ; nous prendrons donc D_4 = densité du liquide à 0° (273 K)

Voici l'application de la formule (86) à quelques cas particuliers.

ALCOOL.

Nous nous servons des mesures d'Amagat qui donnent a dilatation d'un cm³ d'alcool pris à 0° sous la pression atmosphérique à des températures allant jusqu'au point critique et à des pressions atteignant 3000 atmosphères.

A la pression atmosphérique une expression (86)

$$= 0,073 \left(\frac{e^{\frac{1000}{273}}}{e^{\frac{1000}{T}}} - 1 \right)$$

donne à	0°	1,000	à 20°	1,0217	à 40°	1,0440
Amagat.....		1,000	à 20°	1,0215	à 40°	1,0442

Sous les pressions plus hautes, Amagat part du volume qu'occupe un cm³ d'alcool initialement (à 0°) sous les pressions atmosphériques, donc un volume un peu plus petit que l'unité ; pour la comparaison il faut, ramener les valeurs d'Amagat au cm³ puis à t° sous la pression donnée par ex. sous 200 atm.

l'expression 86 devient :

$$\Delta = 0,065 \left(\frac{e^{\frac{1000}{273}}}{e^{\frac{1000}{T_K}}} - 1 \right)$$

qui donne à :	0°	20°	40°	60°	80°	100°	198°
	1,000	1,019	1,039	1,061	1,084	1,108	1,295
Amagat	0,9824	1,0011	1,0208	1,420	1,0672	1,0991	1,290

ou en ramenant aucm3	1,000	1,019	1,039	1,061	1,085	1,111	1,240
-------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Sous 500 atmosphères, l'expression $\Delta = 0,057 \left(\frac{e^{\frac{1000}{273}}}{e^{\frac{1000}{T}}} - 1 \right)$

donne :

0°	20°	40°	60°	80°	100°	198°
1,000	1,016	1,034	1,053	1,074	1,095	1,209

Amagat indique

0°	20°	40°	60°	80°	100°	198°
0,9611	0,9774	0,9941	1,0118	1,0306	1,0514	1,1884
et ramené à 1cm	1,000	1,017	1,034	1,054	1,072	1,094
						1,234

Sous 1000 atmosphères : on a $\Delta = 0,048 \left(\frac{e^{\frac{1000}{273}}}{e^{\frac{1000}{T}}} - 1 \right)$ et de même les nombres suivants :

Calculé	0°	20°	40°	60°	80°	100°	198°
	1,000	1,014	1,029	1,045	1,062	1,078	1,177

Expérience	0,9339	0,9435	0,9614	0,9789	0,9910	1,0070	1,1044
------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Ramenée à 0°	1,000	1,015	1,029	1,045	1,061	1,078	1,182
-----------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Sous 3000 atmosphères, on a $\Delta = 0,035 \left(\frac{e^{\frac{1000}{273}}}{e^{\frac{1000}{P}}} - 1 \right)$ et les nombres suivants :

Calculé	0°	20°	40°	60°	80°	100°	128°
	1,000	1,014	1,029	1,045	1,062	1,078	1,177
Expérience	0,9339	0,9435	0,9614	0,9789	0,9910	1,0070	1,1044
Ramenée à 0°	1,000	1,015	1,029	1,045	1,061	1,078	1,182

Sous 3000 atmosphères, on a $\Delta = 0,035 \left(\frac{e^{\frac{1000}{273}}}{e^{\frac{1000}{P}}} - 1 \right)$

et les nombres suivants :

Calculé	0°	20°	40°	60°
	1,000	1,010	1,020	Néant
Expérience (ramenée à 1cm)	1,000	1,010	1,020	Néant

La concordance est satisfaisante

ETHER.

Nous nous servirons également des nombres expérimentaux d'Amagat, et nous aurons, à chaque pression, une expression (86) donnant à toutes températures.

Par exemple :

Sous la pression atmosphérique $\Delta = 0,107 \left(\frac{e^{\frac{1000}{273}}}{e^{\frac{1000}{T}}} - 1 \right)$

qui donne à 0° 1,000 à 20° 1,0317 à 40° 1,06642

L'expression donne 1,000 1,0317 1,0672

A 200 atmosphères :

$\Delta = 0,0915 \left(\frac{e^{\frac{1000}{273}}}{e^{\frac{1000}{P}}} - 1 \right)$ qui donne à :

	0°	20°	40°	60°	80°	100°	198
Amagat 1,000 donné		1,0259	1,055	1,086	1,119	1,152	1,337
0,9743		1,000	1,0278	1,580	1,0902	1,1254	1,335
Ramenée au cm ³ 1,000		1,0260	1,055	1,086	1,119	1,155	1,391

A 500 atmosphères

$$\Delta = 0,0727 \left(e^{\frac{1000}{273}} - e^{\frac{1000}{T}} \right) \quad \text{qui donne a :}$$

Expérience ramenée à 1 cm.	0°	20°	40°	60°	80°	100°	198°
	1,000	1,0206	1,0436	1,068	1,094	1,121	1,268
	1,000	1,0218	1,0440	1,068	1,093	1,119	1,260

A 1000 atmosphères

$$\Delta = 0,059 \left(e^{\frac{1000}{273}} - e^{\frac{1000}{T}} \right) \quad \text{qui donne à :}$$

	0°	20°	40°	60°	80°	100°	198°
Expériende ramenée à 1cm.	1,000	1,0167	1,0354	1,055	1,077	1,098	1,217
	1,000	1,0178	1,0363	1,055	1,074	1,093	1,190

La concordance est satisfaisante.

On trouverait des résultats semblables pour d'autres liquides, sulfure de carbone, isopentane etc...

Il semble donc que l'expression exponentielle de type (86) puisse représenter l'ensemble des phénomènes de dilatation des liquides, quand on ne rapproche pas trop de la température critique, la densité du "gazum" ne pouvant être considérée alors comme constante

les expressions en polybomes du 2° ou 3° degré proposées pour représenter empiriquement ces phénomènes étant, en définitive, voisins des premiers termes du développement de la fonction (86).

R E S U M E

En résumé,

1°) Nous avons, à l'aide d'une hypothèse simple, retrouvé la formule d'Einstein reliant la compressibilité isotherme d'un métal à la fréquence vibratoire, supposée unique, des atomes constituants et aussi, au volume et à la masse atomique de ce métal.

Cette hypothèse nous a permis d'expliciter le coefficient empirique qui figure dans la formule d'Einstein et de montrer que sa valeur doit être $\frac{3^{\frac{1}{2}} N^{\frac{1}{3}} 2^{\frac{1}{2}} V m^{\frac{1}{3}}}{(2\pi)^{\frac{1}{3}}} = 3,69 \times 10^7$

pour les métaux cubiques centrés et $\frac{3^{\frac{1}{2}} N^{\frac{1}{3}} 4^{\frac{1}{6}} V m}{2^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{1}{6}}} = 2,9 \times 10^7$

pour les métaux C.F.C. ces valeurs donnent à V chaque métal une valeur en meilleur accord avec les valeurs tirées d'autres sources, que celle d'Einstein.

Les formules obtenues nous ont donné la variation de volume avec P pour un grand nombre de métaux du système cubique ; sauf pour les métaux alcalins où l'accord n'est que relatif ; les valeurs obtenues cadrent bien avec les résultats expérimentaux.

Notre hypothèse nous a également permis l'étude de la variation du coefficient X avec P ; les résultats numériques fournis étant en assez bon accord avec les résultats expérimentaux dans les rares cas où ceux-ci sont connus.

Enfin, quoiqu'à priori, notre hypothèse ne semble que difficilement s'adapter aux corps composés binaires type ClNa ; elle nous a donné des ordres de grandeur satisfaisants pour leur coefficient.

2°) Nous avons étudié la dilatation thermique des métaux cubiques à l'aide d'une hypothèse très simple ; nous avons montré que l'augmentation d'amplitude maxima des mouvements atomiques sous l'effet thermique, des atomes les moins pourvus d'énergie, se trouvait sans effet sur la dilatation, en sommant au contraire les effets dus aux autres atomes, nous avons trouvé une formule simple donnant le coefficient de dilatation thermique, des métaux en fonction de leur masse et de leur volume atomique et de la fréquence ν caractéristique et en même temps la variation de ce coefficient avec T . Cette formule donne des valeurs numériques en bon accord avec les résultats expérimentaux et nous a permis de justifier l'ancienne règle de Pictet et le parallélisme observé par Cruneisen entre la dilatation d'un métal et sa valeur spécifique à volume constant.

3°) Nous avons proposé une nouvelle explication du phénomène de fusion, elle nous a permis de justifier la formule de Lindemann non seulement quant à sa forme, mais en retrouvant la valeur exacte du coefficient numérique γ figurant.

Appliquée aux corps binaires, type ClNa , elle nous a permis de trouver une formule, sans aucune constante ajustable donnant la valeur de la fréquence caractéristique de ces substances en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

4°) Cette théorie de la fusion nous a conduit à une conception de la constitution de l'état liquide que nous considérons comme formés par la réunion de parties en équilibre statistique pondéralement, le "salidum" dont les atomes sont soumis à des interactions analogues à celles qu'ils ont dans le corps solide et le "gazum" formé d'atomes qui peuvent se déplacer librement sur un certain espace à la façon des atomes des gaz ; notre théorie rappelle donc en un point les états cybotectiques de Stewart et en un autre point la théorie des "trous" de Leonard Jones, mais nous avons été jusqu'à des proportions numériques qui appliquées au problème de la dilatation thermique des liquides, nous a donné une expression algébrique en accord avec l'expérience pour tous les métaux cubiques fondus, pour lesquels la loi de cette dilatation est connue, nous avons généralisé cette expression et montré qu'elle donne d'une façon correcte la dilatation thermique de liquides : alcool, éther etc... non seulement à la pression atmosphérique mais sous des pressions de 5000 atmosphères.

Les masses respectives du solidum sont à tg et à t dans le rapport

$$1 - \frac{\frac{K}{\rho}}{e \frac{K}{Tf}} \quad (76) \text{ en posant } \underline{\varphi} = \frac{\Psi_{NhV}}{R}$$

$$1 - \frac{\frac{K}{\rho}}{\frac{P}{P}}$$

d'où $\frac{D_S}{D_S} \frac{V_S^f}{V_S^t} = \frac{V_S^f}{V_S^t} = 1 - e \frac{\frac{K}{\rho}}{\frac{P}{P}} \quad (74)$

$$1 - \frac{\frac{K}{\rho}}{e \frac{P}{P}}$$

De même on aurait : $\frac{D_g}{D_g} \frac{V_g^f}{V_g^t} = e \frac{1}{\frac{\frac{P}{T} \frac{P}{1}}{e \frac{P}{P}}} = \frac{V_g^f}{V_g^t} \quad (78)$

$$e \frac{\frac{P}{P}}{e \frac{P}{P}}$$

La masse totale Df se répartit, à Tf en 2 masses telles que :

$$V_S^f D_S = \left(1 - \frac{\frac{K}{\rho}}{e \frac{P}{P}} \right) D_f \quad (79)$$

$$V_g^f D_g = \frac{\frac{K}{\rho}}{e \frac{P}{P}} D_f \quad (80)$$

Il vient alors en portant dans (73)

$$1 - \frac{\frac{K}{\rho}}{e \frac{P}{P}} \frac{D_f}{D_S} + \frac{\frac{K}{\rho}}{e \frac{P}{P}} \frac{D_f}{D_g} \quad (31)$$

On aurait de même a tk

$$1 - \frac{K}{e} \frac{D_f}{D_s} + \frac{K}{t} \frac{D_f}{D_s} = 1 + \Delta \quad (82)$$

On peut écrire ces relations ainsi :

$$\frac{K D_f}{e} \frac{1}{D_G} \frac{1}{D_S} = 1 \frac{D_f}{D_S} \quad (83)$$

$$\text{et } \frac{K D_f}{e} \frac{1}{D_a} \frac{1}{D_S} = 1 \frac{D_f}{D_S} + \Delta \quad (84)$$

En divisant (84) par (83) il vient :

$$\frac{1 - \frac{D_g}{D_S} + \Delta}{1 - \frac{D_f}{D_S}} = \frac{e \frac{P}{t_f}}{e \frac{P}{t}} \quad (85)$$

d'où l'on tire :

$$\Delta = \left(1 - \frac{D_f}{D_S} \right) \left(\frac{e \frac{P}{t_f}}{e \frac{P}{t}} - 1 \right) \quad (86)$$

c'est à dire :

$$\Delta = \left(1 - \frac{D_f}{D_S} \right) \left(\frac{e^{\psi \frac{N_h V}{R_{t_f}}}}{e^{\frac{N_h V}{R_t}}} - 1 \right) \quad (86 \text{ bis})$$

K est ainsi éliminé

Ainsi, notre théorie nous conduit à une formule très simple qui lui servira de critérium sévère puisque elle ne contient plus aucun coefficient ajustable. Pour son application, nous

identifierons D_s , densité du solidum à celle du solide ; à l'aide des coefficients de dilatation thermique de celui-ci, nous pourrions souvent en trouver une valeur approchée ; D_f est la densité du métal liquide à t_f , nous l'obtiendrons en extrapolant la courbe des densités du liquide jusqu'à t_f enfin $\frac{3\psi NhV}{R}$ nous est donné par la théorie de la fusion, la valeur de cette expression étant : $2,12 T_f$ pour les métaux C.C., $4 T_g$ pour les métaux C.F.C.

La densité des métaux fondus est d'ailleurs une quantité difficile à déterminer avec exactitude, les écarts entre les valeurs indiquées par différents auteurs sont souvent très notables ; au point de fusion, des différences de 10% sont fréquentes, si l'on tient compte en outre des approximations que nous avons dû faire, nous ne demanderons évidemment pas autre chose à l'expression que l'allure générale du phénomène et des ordres de grandeur convenables.

Voici les résultats obtenus pour les métaux du groupe C.F.C. dont les dilatations à l'état liquide ont été mesurées.

1°) Plomb/

Sa dilatation a été mesurée par MATUYAMA (1) depuis la fusion jusqu'à 731° .

La densité du métal solide est 11,4 à la température ordinaire, sa dilatation thermique est voisine de $1/104$ à P_f

(1) MATUYAMA Sci. Rep. Tohoku. Imp. Univ. 1929 -18 - 787.

on peut calculer $D_s = 11,06$.

L'auteur indique $D_4 = 10,663K$

Enfin, on a $\frac{NhV}{RT} = 2,12$ $\Psi \frac{NhV}{R} = 2,12 \times 600 = 1272$

l'expression devient

$$\Delta = 1 - \frac{10,663}{11,06} \left(e^{\frac{2,12}{e \frac{1272}{T}}} - 1 \right) = 0,033 e^{\frac{8,25}{T}} - 1$$

qui donne les résultats de la colonne (5). Dans la colonne (6) figurent la densité correspondante $\frac{10,663}{1 + \Delta}$ pour la comparaison facile avec les chiffres expérimentaux.

T	T_k	$\frac{1272}{T_k}$	$e^{\frac{12,72}{T_k}}$	trouvé par (76)	Densité calculée $\frac{10,663}{1 + \Delta}$	Densité expéri- mentale
331	604	2,12	8,25	0	10,663	10,663
345	618	2,06	7,84	0,00195	10,642	10,642
356	629	2,035	7,74	0,0024	10,637	10,632
411	684	1,87	6,49	0,0097	10,561	10,583
459	732	1,75	5,76	0,0156	10,490	10,507
486	759	1,69	5,42	0,0188	10,467	10,475
528	801	1,60	4,95	0,0240	10,413	10,423
630	903	1,42	4,14	0,0348	10,304	10,265
694	967	1,32	3,74	0,0434	10,219	10,219
717	990	1,29	3,63	0,0458	10,196	10,200
731	1004	1,275	3,38	0,0519	10,137	10,188

Les résultats sont bons.

2°) Or

La dilatation de ce métal a été étudiée également par KRAUSE et SOMERWALD (ZAnorg. Allem. Chem. 1929. -181- 147) mais seulement depuis la fusion 1063° jusqu'à 1300°.

La densité de l'or solide à 900° est 18,32 ; à 1000° : 18,25, on peut prendre $D_s = 18,18$ à 1063°.

La courbe relative à l'or fondu de ces auteurs donne $D_s = 17,29$ l'expression (80) devient :

$$= \left(1 - \frac{17,29}{18,18} \right) \left(e^{\frac{2832}{T_k}} - 1 \right) = 0,049 \left(e^{\frac{2832}{P_k}} - 1 \right)$$

Voici les résultats :

T	T_k	$\frac{2832}{T_k}$	$e^{\frac{2832}{T_k}}$	A calculée	P Expéri- mental	P calculée $\frac{17,29}{1 +}$
1063	1336	2,12	8,25	0,0000	17,20	17,29
1100	1373	2,06	7,85	0,0025	17,24	17,25
1200	1473	1,92	6,80	0,0104	17,12	17,11
1300	1573	1,80	6,05	0,0180	16,99	16,99

Là encore, les résultats sont satisfaisants.

3°) Argent

La dilatation de ce métal à l'état liquide a été

étudié par MATUYANA (1) sur un petit espace de température 975° à 1070°.

Etant donnée la densité $D_0 = 10,5$, de ce métal et sa dilatation 55×10^{-6} , son point de fusion étant 960° on peut prendre $D_s = 10$ d'autre part : d'après la courbe de Matuyana, on doit avoir $D_g = 9,3$ environ

d'où l'expression :

$$= \left(1 - \frac{9,3}{10}\right) e^{\left(\frac{8,25}{2,12 \times 1233} - 1\right)} = 0,07 \left(e^{\frac{8,25}{2614}} - 1\right)$$

qui donne les résultats suivants :

t	T _k	$\frac{2614}{T_k}$	c $\frac{2614}{T_k}$	A calculée	Densité calculée	Densité expérimentale
960	1233	2,12	8,250	0	9,300	9,300
975	1248	2,094	8,127	0,00105	9,290	9,285
991	1264	2,068	8,908	0,00301	9,271	9,264
1000	1273	2,054	7,763	0,00441	9,259	9,259
1025	1298	2,014	7,490	0,00707	9,234	9,233
1049	1322	1,976	7,170	0,01065	9,207	9,207
1070	1342	1,948	7,030	0,0121	9,189	9,188

(1) MATUYANA Sci Rep Tohoku Imp. Univ. 1929.18. 787.

4°) Cuivre

La dilatation du cuivre fondu a été étudié par PASCAL et JOUNIAUX (1) et par WIDANSKI et SOMMERWALD (2) ; les résultats de ces auteurs ne sont malheureusement pas concordants. Il est imprudent de chercher D_S à l'aide de la densité du cuivre à 15° et de son coefficient de dilatation ; on trouve en effet D_S voisin de 8,40 qui est aussi la densité du liquide à T_g .

Mais on a toujours : $\frac{\psi_{NhV}}{R} = 2,12 T_f = 2,12 \times 1356 = 2874$

et l'expression devient :

$$= C \left(e^{\frac{8,25}{\frac{2874}{T}}} - 1 \right)$$

Avec la densité expérimentale indiquée par les derniers auteurs à 1300° $D = 7,76$, on calcule $C = 0,023$, l'expression ci-dessus donne alors $C = 0,0706$

On en tire :

		Densité calculée	Densité expression (86)
A 1000° = 1673 K	= 0,0337	7,682	7,690
A 1500° = 1773 K	= 0,0447	7,602	7,620

Les mesures n'ont pas été effectuées à de plus hautes températures.

Le coefficient $1 - \frac{D_g}{D_S} = 0,0706$ donne si l'on admet $D_S = 8,4$ $D_F = 7,82$, c'est une valeur un peu faible, mais proche de celle proposée par Widanski et Sogerswald.

(1) PASCAL et JOUNIAUX C.R. 158 414 - 1914

(2) WIDANSKI ET SOMMERWALD 2. Anorg Allgem. Chem 1930. 192 - 163

La dilatation des autres métaux de ce groupe à l'état liquide tels que Ni - Co - Pt - Br etc.. n'ont à notre connaissance été étudiés

GROUPE C.C.

Nous ne connaissons, dans ce groupe, que les dilatations de K et Na Rb et Cs fondus.

Celle du potassium liquide a été étudiée par RINCK (1) qui déduit de ses expériences, la formule :

$$D_t = 0,826 - 0,000222 (T^\circ - 32,5)$$

On a : a $T_f D_t = 0,0826$, valeur donnée également par M. HACKSPILL (2). 2,4% (2) ; on calcule alors D_s alors $D_s = 0,845$ et $1 - \frac{D_f}{D_s} = 0,023$.

Pour ce groupe de métaux, on a $\frac{\Psi_{NhV}}{R} = 4T_f$ donc l'expression (86) devient, avec $P_f = 335$ K.

$$A = 0,023 \left(\frac{e^4}{e^{\frac{4T_f}{P}}} - 1 \right) = 0,023 \left(e^{\frac{55}{\frac{1340}{T}}} - 1 \right)$$

qui donne les résultats du tableau suivant :

T°	T_k	$\frac{1340}{T_k}$	$e^{\frac{1340}{T_k}}$	$D = \frac{0,826}{1T}$	D donnée par la formule de Rinck
62°	335	4	55	0	0,826
127	400	3,35	28,5	0,021	0,811
227	500	2,68	14,6	0,063	0,778
327	600	2,23	9,3	0,136	0,727
327	700	1,91	6,75	0,164	0,708
327	800	1,60	4,95	0,235	0,668
627°	900	1,49	4,45	0,263	0,656

(1) RINCK C.R. 189 - 39 - 1929.

Dans le cas du sodium, nous avons $D_f = 0,938$ et une augmentation de volume à la fusion d'i,5% d'après M. HACKSPILL (2) d'où l'on

tire $\left(1 - \frac{D_f}{D_s}\right) = 0,016 \quad P_f = 368^{\circ}\text{K}$

d'où l'expression :

$$\Delta = 0,016 \left(\frac{55}{e^{\frac{1472}{T_K}} - 1} \right)$$

laquelle donne les résultats du tableau ci-contre comparées avec les résultats expérimentaux RINCK (1) représenté par la formule $D_t = 0,9385 - 0,000360 (t - 96^{\circ} \text{ à } 625^{\circ})$

t	T_K	$\frac{1472}{T_K}$	$\frac{1472}{T_K}$	A calculée	D calculée $= \frac{0,908}{1+}$	D donnée par la formule de RINCK
96	368	4	55	0,000	0,9385	0,9385
127	400	3,68	39,6	0,0025	0,932	0,930
227	500	2,94	18,9	0,032	0,908	0,904
327	600	2,45	11,6	0,062	0,883	0,878
427	700	2,10	8,2	0,095	0,856	0,852
527	800	1,84	6,3	0,129	0,830	0,826
627	900	1,64	5,2	0,160	0,808	0,800

Le résultat est satisfaisant, étant donné l'imprecision inévitable du coefficient d'augmentation de volume à la fusion il est possible que cette imprécision joue un rôle dans le tableau précédent de la dilatation du potassium qui donne

seulement l'allure générale du phénomène et l'ordre de grandeur avec la densité 0,838 du potassium solide à 62°5 la valeur des D calculée coïncide à peu près exactement avec les valeurs de RINCK .

RUBIDIUM

5°) Ce métal a été étudié par M. HACKSPILL qui donne $D_0 = 1,525$ (Moyenne) (1) et une augmentation de volume à la fusion 2,28%. La dilatation à l'état solide étant 27×10^{-6} ; on peut calculer $D_s = 1,509$ et calculer $1 - \frac{D_g}{D_s} = 0,0225$.

Entre 40° et 140° M. HACKSPILL indique 0,000337 et 0,00339 l'expression (86bis) donne à 140° = 413 K.

$$\Delta = 0,0225 \left(\frac{55}{C \frac{4 \times 312}{413}} - 1 \right) = 0,0378$$

et en moyenne par 0,000378.

chiffre un peu supérieur au chiffre expérimental, mais d'un bon ordre de grandeur.

CAESIUM.

Nous nous servons également des nombres de M. HACKSPILL l'augmentation du volume à la fusion est 2,32%, d'où $(1 - \frac{D_f}{D_s})$

$$= 0,0227 ; T_F = 302^{\circ}K$$

$$\text{donc : } = \left(0,0227 \right) \left(e^{\frac{55}{\frac{1212}{996}}} - 1 \right) = 0,0358 \text{ soit } 0,000377 \text{ par degré en moyenne.}$$

(1) M. HACKSPILL : Recherches sur les métaux alcalins 1912 p. 39

M. HACKSPILL indique 0,000343 à 0,000348 entre 28° et cette température de 123° (396K)

Là encore, le chiffre est un peu élevé, mais d'un bon ordre de grandeur, nous retrouvons toujours l'énorme dilatation des métaux alcalins fondus.

Notre hypothèse s'applique aussi en principe à tous les liquides pour Zn et Cd par exemple qui appartiennent au système hexagonal compact (H.C.), nous n'avons pas étudié la fusion des métaux de ce système et par suite, nous ne connaissons pas la valeur de $\frac{\psi_{NhV}}{R}$; c'est justement la dilatation de ces métaux fondus qui peut nous la fournir.

Le zinc a été étudié par MATUYANA (1).

Avec $\left(1 - \frac{D_f}{D_s}\right) = 0,048$ et $\frac{\psi_{NhV}}{R} = 1630$, on trouve les

densités suivantes données par $D = \frac{6,56}{1+\Delta}$ avec $\Delta = 0,048 \left(e^{\frac{1630}{T_f}} - e^{\frac{1630}{P}} \right)$

t°	T _K	Densité MATUYANA		Densité Calculée
419°	692	6,560	(Extra polée)	6,560
442	715K	6,534		6,534
473°	746	6,497		6,501
523°	796	6,442		6,453
556°	829	6,413		6,419
603°	876	6,363		6,369
641°	914	6,333		6,332
672°	945	6,309		6,301

(1) Matuyana Sci Rep. Tokoku Imp. Univ. 1029.18.737

La densité du Zn ab° est 7,130 ; sa dilatation 90×10^{-6} environ
on peut réduire $D_f = 6.900$ environ est $1 - \frac{6,56}{8,9} = 0,049$

De même, l'auteur indique la densité du Cadmium liquide jusqu'à 604° nous devons pouvoir la représenter par une expression

$\frac{D_g}{1 + \Delta}$ ou A est donné par une expression

$$\Delta = C \left(\frac{e^{\frac{NhV}{RTf}}}{e^{\frac{\psi NhV}{RT}}} - 1 \right)$$

mais $\frac{NhV}{RTf}$ doit être égal à l'expression correspondante du zinc,

$$\begin{aligned} \text{donc } 1630 \times \frac{594}{692} &= 1400 \text{ d'où} \\ &e^{\frac{1400}{596}} \\ &= C \frac{e^{\frac{1400}{P}}}{e^{\frac{1400}{P}}} - 1 \end{aligned}$$

Avec $C = 0,039$, on trouve les densités suivantes.

t	TK	calculée	calculée	D expérimentale
321°	594	0,0000	8,016	84,016 (par extrapolation)
340	613	0,0029	7,993	7,993
358	631	0,0049	7,977	7,970
416	689	0,016	7,899	7,900
454	727	0,020	7,859	7,843
490	763	0,026	7,813	7,746
537	810	0,034	7,752	7,746
577	850	0,040	7,709	7,694
598	871	0,043	7,686	7,573
604	877	0,044	7,678	7,568

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

METHODE DES MELANGES RAPIDES

Vu et approuvé :

Paris, le 14 mai 1947

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

J. CABANNES

Vu et Permis d'imprimer :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

le Vice-Président du Conseil de l'Université :

J. HYPPOLITE

